

# Verkapselung von Mehrphotonen-Emittern

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines  
Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Izabela Magdalena Mróz**  
aus Nisko

vorgelegt bei der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

18. Dezember 2006

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Glas des Instituts für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal und im Labor für Physikalische Chemie an der Fachhochschule Münster angefertigt.

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. W. Schade

Hauptberichterstatte: Prof. Dr.-Ing. J. Deubener

Nebenberichterstatte: Prof. Dr. rer. nat. G. H. Frischat  
Prof. Dr. rer. nat. M. Bredol

## **Eidesstattliche Erklärungen**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich noch keine früheren Promotionsversuche unternommen habe.

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorgelegte Arbeit selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

# Danksagung

*An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die das Zustandekommen dieser Arbeit unterstützt haben.*

*Mein besonderer Dank gilt:*

*Prof. Joachim Deubener und Prof. Michael Bredol für die Ermöglichung und Betreuung dieser Arbeit, das entgegengebrachte Vertrauen, die geduldige Unterstützung und für die vielen fachlichen Ratschläge und Diskussionen,*

*Prof. G. H. Frischat für hilfreiche Diskussionen und sachlichen Hinweise sowie für die Übernahme des Koreferats,*

*Prof. Edda Rädlein für viele motivierende und ideenreiche Gespräche in freundschaftlicher Atmosphäre und ihren grenzenlosen Optimismus,*

*dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung,*

*Wolfgang Rolshofen für das Korrekturlesen dieser Arbeit,*

*Marco Kirm (DESY) für seine Hilfe bei den Lumineszenzmessungen und anregende Diskussionen,*

*Thomas Peter für die SNMS-Messungen,*

*Prof. Urs Peuker (ICVT) für die Zetapotenzial-Messungen (LLE),*

*Prof. Helmut Eckert (WWU Münster) und Dr. Long Zhang für die NMR-Messungen und für ihre Hilfsbereitschaft,*

*allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Glas des Instituts für Nichtmetallische Werkstoffe und des Labors für angewandte Materialwissenschaft (FH Münster) für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung sowie die angenehme Zusammenarbeit während der gesamten Zeit,*

*der Fa. Osram GmbH, München für die Degradierungstests und freundschaftliche Kooperation,*

*der Fa. Philips GmbH, Aachen für die XPS-Messungen.*

*Mein herzlicher Dank gilt meinen Eltern, meiner Schwester und meinen Freunden für die Motivation und vielfältige Unterstützung.*

# Inhaltsverzeichnis

<b>0</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>3</b>
1.1	Wissenschaftliche Problemstellung und Forschungsziel . . . . .	3
1.2	Quecksilberfreie Xenon-Excimerentladungslampen . . . . .	5
1.2.1	Dielektrisch behinderte Entladung (DBE) . . . . .	5
1.2.2	Funktionsprinzip . . . . .	6
1.3	Quantum Cutting-Prozess . . . . .	8
1.3.1	Kaskadenemission . . . . .	8
1.3.1.1	Zwei-Photonen-Emission aus einem optischen Zen- trum/aus Einzelionen . . . . .	8
1.3.1.2	Zwei-Photonen-Emission aus zwei optischen Zen- tren/aus Ionenpaaren . . . . .	10
1.3.2	Wirtsgitter-Multiplikation - Auger-Lumineszenz . . . . .	11
1.4	Fluoridische Leuchtstoffe . . . . .	12
1.5	Verwendete Substrate . . . . .	17
1.6	Potenzielle Kandidaten als Beschichtung für fluoridische Leuchtstoffe	19
1.7	Auswahl von Hüllmaterialien . . . . .	23
1.8	Beschichtungsverfahren für die Leuchtstoffe . . . . .	23
1.8.1	Oberflächenreaktion . . . . .	24
1.8.2	Sol-Gel-Verfahren . . . . .	24
1.8.3	CVD-Verfahren . . . . .	26
<b>2</b>	<b>Messmethoden</b>	<b>29</b>
2.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	29
2.2	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) . . . . .	29
2.3	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) . . . . .	30
2.4	Chemische Analyse - Photometrie . . . . .	31

2.5	Zetapotenzial-Messung . . . . .	33
2.5.1	Theoretische Grundlagen . . . . .	33
2.5.2	Elektroakustische Messung (ESA-Messung) . . . . .	35
2.5.3	Laser-Lichtstreu-Elektrophorese . . . . .	36
2.6	Lumineszenz-Messungen . . . . .	37
2.6.1	Synchrotronstrahlung . . . . .	38
2.6.2	Beamline . . . . .	38
2.6.3	Emissionsmessungen . . . . .	39
2.6.4	Anregungsmessungen . . . . .	40
2.6.5	Reflexionsmessungen . . . . .	40
2.7	Säure-Base-Titration . . . . .	41
2.8	Degradierungstests . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>43</b>
3.1	Reinigung des $\text{YF}_3$ . . . . .	43
3.2	Bestimmung der Prozesstemperatur für Beschichtungsexperimente . .	43
3.3	Chemikalien . . . . .	45
3.4	Berechnung des Beschichtungsansatzes . . . . .	45
3.5	Beschichtungsverfahren . . . . .	47
3.5.1	Oberflächenreaktion . . . . .	48
3.5.1.1	Phosphatbeschichtung . . . . .	48
3.5.1.2	Boratbeschichtung . . . . .	48
3.5.1.3	Gemischte Phosphat-/Boratbeschichtung . . . . .	49
3.5.2	Sol-Gel-Verfahren . . . . .	49
3.5.2.1	Aluminiumboratbeschichtung . . . . .	49
3.5.2.2	Aluminiumphosphatbeschichtung . . . . .	50
3.5.2.3	Gemischte Aluminiumphosphat-/ Aluminiumborat- beschichtung . . . . .	51
3.5.3	CVD-Verfahren . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>55</b>
4.1	Oxidische Beschichtung . . . . .	55
4.1.1	Phosphatbeschichtung durch Oberflächenreaktion . . . . .	55
4.1.2	Boratbeschichtung durch Ausfällung . . . . .	73
4.1.3	Boratbeschichtung durch CVD-Verfahren . . . . .	78
4.1.4	Gemischte Phosphat-/Boratbeschichtung . . . . .	79
4.1.5	Sol-Gel-Verfahren . . . . .	84
4.1.5.1	Aluminiumphosphat . . . . .	85

4.1.5.2	Aluminiumborat . . . . .	89
4.1.5.3	Gemischte Sol-Gel- und Sol-Gel-/nasschemische Beschichtung . . . . .	93
4.1.6	Vergleich der oxidischen Beschichtung . . . . .	98
4.2	Tests mit bedeckten Materialien . . . . .	102
4.2.1	Spektroskopische Untersuchung von beschichtetem $\text{YF}_3$ . . . .	102
4.2.2	Degradierung des phosphatbeschichteten $\text{YF}_3$ . . . . .	105
4.2.3	Beschichtung des $\text{YF}_3\text{:Pr}$ . . . . .	109
4.2.4	Beschichtung von BAM . . . . .	112
4.2.4.1	Nasschemische Beschichtung . . . . .	113
4.2.4.2	Sol-Gel-Beschichtung . . . . .	119
4.2.4.3	Vergleich der SNMS mit chemischer Analyse . . . . .	121
4.3	Fehlerbetrachtung . . . . .	122
<b>5</b>	<b>Schlussbetrachtung</b>	<b>127</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>143</b>

# 0 Zusammenfassung

Fluoridische Leuchtstoffe sind die erfolgversprechendsten Systeme für die Multiphotonen-Emission in Quecksilber-freien VUV-Xenon-Entladungslampen. Die Beständigkeit fluoridischer Materialien unter den Bedingungen der Lampenherstellung (Verarbeitung in vorwiegend wässriger Dispersion, thermische Nachbehandlung sowie Kontakt mit Entladungsplasma während des Betriebes) ist äußerst unbefriedigend. Fluoride neigen zur Hydrolyse im Kontakt mit Luftfeuchtigkeit, bilden bei thermischer Behandlung Oxyfluoride und weisen nach Bestrahlung ein breites Spektrum von Defekten auf, die sowohl oberflächennah als auch im Volumen vorliegen können. Aus diesen Gründen ist ein Einsatz fluoridischer Leuchtstoffe nur denkbar, wenn sie zuvor in einer passiven, oxidischen, UV-transparenten Matrix isoliert worden sind. Eine oxidische Umhüllung der Fluoridpartikel sollte gegen die Einflüsse während der Lampenherstellung helfen und den schädigenden Einfluss von Plasmaelektronen zurückdrängen. Geeignete Oxide für diese Zwecke müssen sehr große Bandlücken aufweisen, um im Betrieb hinreichende Transparenz bei der Anregungswellenlänge 170 nm zu gewährleisten. Um einen unnötigen Verdünnungseffekt für den Leuchtstoff zu vermeiden, sollten die Hüllen nur wenige Nanometer Dicke aufweisen.

Im Rahmen der Arbeit wurde die Umhüllung von Fluoridpartikeln mit Phosphaten, Boraten und deren Mischungen untersucht. Als Modell für die Untersuchungen der Bedeckungsmöglichkeiten wurde  $\text{YF}_3$  ausgewählt. Um Erfahrungen mit einem funktionsfähigen Leuchtstoff vor allem bezüglich der möglichen Helligkeitsverluste durch die Bedeckungen zu sammeln, wurde  $\text{YF}_3\text{:Pr}$  eingesetzt. Mit Hilfe topotaktischer Oberflächenreaktionen, Sol-Gel- und CVD-Verfahren sind wenige Nanometer dicke (nasschemische Methoden maximal bis 70 nm; kolloidale Methoden 80 nm) oxidische Schichten auf der Oberfläche fluoridischer Partikel hergestellt worden. Die erprobten Verfahren umfassen Prozeduren in wässriger Lösung und in alkoholischer Lösung, so dass gegebenenfalls auch sehr wasserempfindliche Fluoride bedeckt werden können. Die bedeckten Pulver wurden isoliert und dann optisch und oberflächenchemisch charakterisiert. Das gewünschte oxidische Verhalten der behandelten fluoridischen



Oberflächen wurde durch Bestimmung des isoelektrischen Punktes (ESA-Methode bzw. Laser-Licht-Elektrophorese) verifiziert. Es zeigt sich, dass die Pulver nach der Behandlung den Charakter einer Phosphat- oder Boratoberfläche annehmen. Das CVD-artige Verfahren zeigte eine sehr geringe Abscheidegeschwindigkeit, so dass ein technischer Einsatz unwahrscheinlich erscheint. Die Anwesenheit von P, O und F auf den Oberflächen wurde durch XPS-Messungen an den beschichteten Pulvern bestätigt. Allerdings findet man nach dem Beschichten immer noch ein (um ca. 60 % reduziertes) Fluor-Signal. Daraus ergibt sich, dass die Belegung entweder sehr dünn und uneinheitlich oder aber porös ist und daher die Oberfläche nicht vollständig abdeckt. Die Schichtdicken, die aus den SNMS-Tiefenprofilen abgelesen wurden, zeigen eine gute Korrelation mit den Werten, die aus der chemischen Analyse stammen.

Am Beispiel von  $\text{YF}_3\text{:Pr}$  konnte gezeigt werden, dass bei Einsatz einer Boratschicht bis zu 90 % der ursprünglichen Lumineszenzintensität erhalten bleiben können und bis zu 80 % bei Einsatz einer Phosphatschicht. Basierend auf diesen Befunden wurden die nasschemischen Borat- und Phosphatbeschichtungen als die besten ausgewählt, da diese spektroskopischen Ergebnisse einen der wichtigsten Faktoren beschreiben - die VUV-Transparenz.

Im Testbetrieb deuten sich stabilisierende Wirkungen für die Fluoride in den ersten 100 h an, die danach aber durch Volumendegradation überdeckt werden. Aus den Untersuchungen lässt sich schließen, dass die erzeugten oxidischen Bedeckungen nicht vor Volumendefektbildung durch die VUV-Strahlung schützen, aber die Oberfläche der Fluoride wie gewünscht mit oxidischem Charakter versehen.

# 1 Einführung

## 1.1 Wissenschaftliche Problemstellung und Forschungsziel

Heute wird mehr als die Hälfte des künstlich erzeugten Lichts durch Leuchtstofflampen, einschließlich der sogenannten Energiesparlampen, bereitgestellt. Die Leuchtstofflampen basieren auf der Quecksilber-Niederdruckentladung, die im ersten Schritt die elektrische Leistung in UV-C-Strahlung bei 254 nm umwandelt (dabei entsteht noch etwa 15 % 185 nm-Strahlung), welche im zweiten Schritt durch Leuchtstoffe in sichtbares Licht transformiert wird. Die elektrische Entladung findet hier in einer quecksilberdampfgesättigten Edelgasatmosphäre von wenigen mbar Druck statt.

Durch die Auswahl der Leuchtstoffe kann die Spektralverteilung des Lichts nach Wunsch variiert werden. Weißes Licht mit der besten Effizienz bei gleichzeitig guter Farbwiedergabe wird erhalten, wenn man die Energie auf drei Bereiche im Blauen, Grünen und Roten konzentriert, wo die drei Farbrezeptoren des menschlichen Auges ihre Empfindlichkeitsmaxima besitzen. Dieses Prinzip ist in den sogenannten Dreiband-Leuchtstoffen realisiert worden. Die dafür verwendeten blau, grün und rot emittierenden Leuchtstoffe sind heute hochentwickelt und erreichen Quantenausbeuten von 80 bis 95 % [Wel91], [Zac97] .

Damit sind die Leuchtstofflampen recht effiziente Lichterzeuger, die Lichtausbeuten von 100 lm/W und Energieausbeuten von 30 bis 50 % erreichen. Einen gewissen Nachteil stellt allerdings die Verwendung von Quecksilber dar. Dessen Anteil wurde im Laufe der Jahre zwar immer weiter vermindert und liegt bei modernen Dreibandlampen unter 5 mg je Lampe; trotzdem stellt das Quecksilber ein Gefährdungspotential bei Herstellung und Entsorgung dar und erschwert vor allem den anzustrebenden geschlossenen Stoffkreislauf durch Recycling ausgebrannter Lampen.

Zur Vermeidung des umweltrelevanten Quecksilbers kommen als Alternativen in erster Linie die reinen Edelgasentladungen in Frage, die alle kurzwelliger im

vakuum-ultravioletten (VUV) Spektralbereich emittieren. Die Strahlung der Xenon-Excimer-Entladung liegt im Bereich 147 bis etwa 190 nm mit einem Schwerpunkt bei 172 nm; die anderen leichteren Edelgase emittieren noch kurzwelliger. Aus diesem Grund, und da in den vergangenen 10 Jahren erhebliche Fortschritte in der Effizienz erzielt werden konnten [Vol97], bietet die Xenon-Excimer-Entladung die erfolgversprechendste Basis für quecksilberfreie Leuchtstofflampen. Durch den im Vergleich zu einem Quecksilberplasma vorhandenen Energieabstand zwischen 172 nm und dem sichtbaren Licht der Xenonexcimerentladung benötigt man Leuchtstoffe, die mehr als ein Photon pro absorbiertem VUV-Photon emittieren und eine mittlere Quantenausbeute von über 100 % erreichen. Mehrphotonenprozesse, beispielsweise die aufeinander folgende Emission zweier Photonen aus einem hoch angeregten Zustand eines Aktivator-Ions (z.B. des Praseodyms oder Gadoliniums), stellen hohe Anforderungen an die kristallchemischen und photophysikalischen Eigenschaften relevanter Leuchtstoffe.

Wegen ihrer großen Bandlücke und der damit im VUV liegenden Absorptionskante sind fluoridische Leuchtstoffe die vielversprechendsten Systeme für die Multiphotonemission in Entladungslampen. Allerdings muss eine effiziente Absorption bei 172 nm gewährleistet sein. Die Beständigkeit fluoridischer Materialien unter den Bedingungen der Lampenherstellung und des -betriebes (Verarbeitung in vorwiegend wässriger Dispersion, thermische Nachbehandlung sowie Kontakt mit dem Entladungsplasma während des Betriebes) ist äußerst unbefriedigend. Fluoride neigen zur Hydrolyse im Kontakt mit Luftfeuchtigkeit, bilden bei thermischer Behandlung Oxyfluoride und weisen nach Bestrahlung ein breites Spektrum von Defekten auf, die sowohl oberflächennah als auch im Volumen vorliegen. Aus diesem Grund ist ein Einsatz fluoridischer Leuchtstoffe aus technischen Gründen nur denkbar, wenn sie zuvor in einer passiven, UV-transparenten Matrix isoliert worden sind. Diese Umhüllung der Fluoridpartikel sollte gegen die Schädigung während der Lampenherstellung helfen und während des Betriebes den schädigenden Einfluss von Plasmaelektronen zurückdrängen.

Das Gesamtziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, chemische Verfahren zur Umwandlung fluoridischer Leuchtstoffoberflächen in solche mit oxidischem Charakter bereitzustellen. Dabei soll gegebenenfalls unter Einsatz von Zwischenschichten eine Kontamination des Leuchtstoffes mit Sauerstoff vermieden werden. Die erhaltenen Verbundmaterialien sollten zu Schichten verarbeitbar sein. Zu prüfen war die Möglichkeit der Passivierung von Oberflächenzuständen durch das Einschlussmaterial oder eine angepasste Matrix. Dies beinhaltete zum einen die

Identifizierung und Herstellung geeigneter Hüllmaterialien sowie zum anderen ihre Fixierung auf Fluorid-Partikeln.

Obwohl zu Projektbeginn noch nicht abzusehen war, welche Leuchtstoffmaterialien letztlich zum Einsatz kommen würden, war sicher, dass für Zweiphotonenleuchtstoffe ausschließlich Fluoride von Interesse sind. Für die Untersuchungen der Bedeckungsmöglichkeiten wurde vor diesem Hintergrund  $\text{YF}_3$  als Modell ausgewählt. Da sowohl stabile Fluoride (wie  $\text{YF}_3$ ) als auch hygroskopische Verbindungen ( $\text{LiGdF}_4$ ) in Xenon-Excimerlampen angewendet werden sollen, wurden sowohl Verfahren in Wasser als auch in nichtwässrigen Lösungen erprobt. Im Laufe der Arbeit wurden unterschiedliche Methoden basierend auf nasschemischen Oberflächenreaktionen, spezieller Sol-Gel-Chemie und CVD-artigen Verfahren eingesetzt. Die Erzeugung dünner Schichten entspricht dem Prinzip von *core – shell* (Kern - Mantel) Partikeln aus der Literatur. Darunter versteht man ein System, das aus funktionellem Kern und Hülle besteht.

## 1.2 Quecksilberfreie Xenon-Excimerentladungslampen

Die Xenon-Excimerentladungslampen stellen als vollkommen schadstofffreie Lampensysteme eine interessante Alternative zu den Niederdruck-Quecksilberentladungslampen dar. Diese Lampen nutzen das umweltfreundliche Edelgas Xenon und kommen völlig ohne Quecksilber aus.

### 1.2.1 Dielektrisch behinderte Entladung (DBE)

Die Xenon-Excimerentladungslampen arbeiten nach dem Prinzip der gepulsten dielektrisch behinderten Entladung (DBE). Diese Entladung unterscheidet sich von gewöhnlichen Gasentladungen, die zwischen elektrisch leitenden Elektroden brennen, vor allem dadurch, dass sich zwischen den leitenden Elektroden und dem Plasmaraum zusätzlich eine Barriere (Dielektrikum) befindet. Üblicherweise sind die Elektroden von DBE großflächige Gebilde, die sich in vergleichsweise kleinem Abstand gegenüberstehen. Die dielektrische Barriere behindert und unterbricht die Bewegung der Elektronen zur Anode. Bei Anlegen einer geeigneten gepulsten Spannung werden die Elektronen in ihrer Bewegung zur Anode durch das Dielektrikum nicht nur aufgehalten, sondern aufgestaut, wodurch sich ein Gegenfeld zu dem den Elektronenstrom treibenden äußeren Feld aufbaut, das seinerseits solange anwächst, bis sich das äußere Feld und das Gegenfeld gerade kompensieren

und der Elektronenstrom folglich zum Erliegen kommt. Die Funktionsweise der dielektrischen Barriere ist auf der schematischen Abbildung 1.1 dargestellt [Vol97].

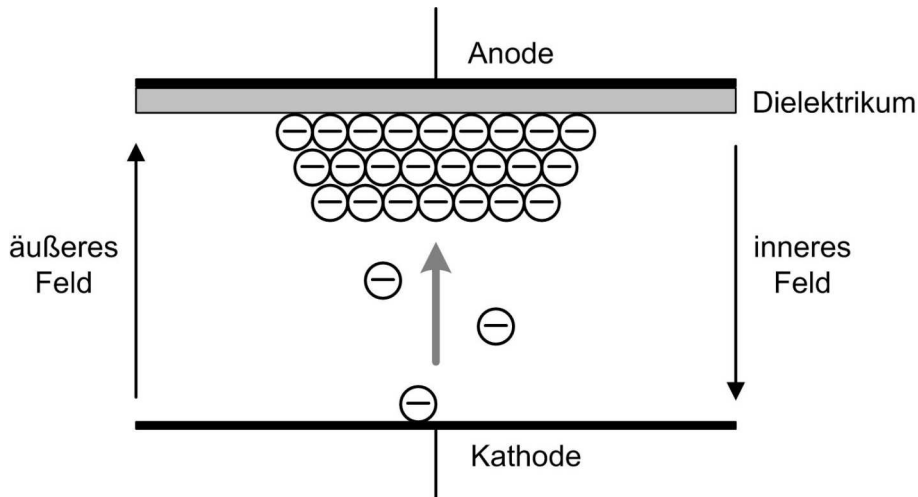


Abbildung 1.1: Prinzip der dielektrisch behinderten Entladung.

### 1.2.2 Funktionsprinzip

In Xenon-Excimerentladungslampen mit Hilfe von DBE werden über inelastische Elektronenstöße effizient metastabile  $Xe^*$ -Atome gebildet, die über Stoßprozesse mit gleichartigen bzw. anderen Atomen angeregte Moleküle bilden. Diese Moleküle, so genannte Excimere ( $Xe_2^*$ ), existieren im Grundzustand selbst nicht. Die  $Xe_2^*$ -Excimere zerfallen nach der Entstehung über spontane Emissionsprozesse in ihre atomaren Bestandteile und geben bei der Rückkehr in den angestammten Zustand die Energie in Form von energiereichem UV- Licht bei 172 nm ab. Durch Wechselwirkung dieser UV-Strahlung mit den Leuchstoffen entsteht dann sichtbares Licht. In Abb. 1.2 ist die schematische Darstellung der Lichterzeugung in einer Xenon-Excimerentladungslampe gezeigt.

Die Xenon-Excimerentladungslampen weisen im Vergleich mit den weitverbreiteten Quecksilberentladungslampen folgende Vorteile auf:

- Sie sind quecksilberfrei,
- Sie liefern bei beliebigen Außentemperaturen instantan Licht, d.h. das sonst übliche Anlaufverhalten entfällt,
- Sie stellen keine zwingenden Forderungen an das geometrische Design.

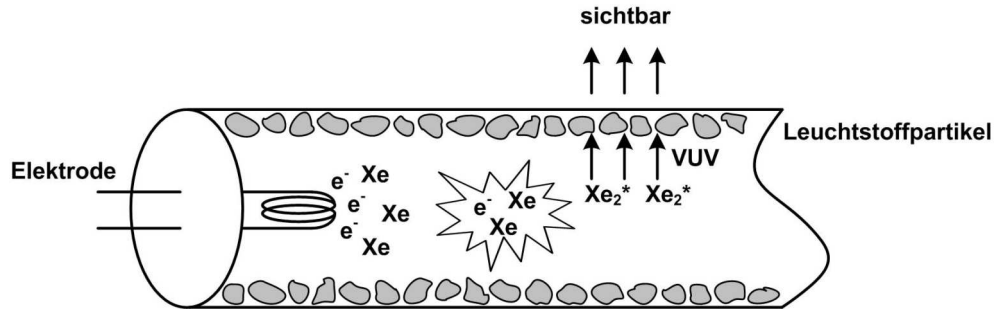


Abbildung 1.2: Funktionsprinzip einer Xenon-Excimerentladungslampe.

Der Hauptnachteil der Xenon-Excimerentladungslampen im Vergleich zu Hg-Niederdruckentladungslampen ist ihre schlechte Gesamteffizienz. Die gesamte Effizienz einer Entladungslampe hängt von drei Faktoren ab: der Entladungseffizienz  $\varepsilon_{\text{Entladung}}$ , der Effizienz der Umwandlung von VUV-Strahlung in sichtbares Licht  $\frac{\lambda_{\text{UV}}}{\lambda_{\text{VIS}}}$  und der Quantenausbeute  $QE$  der Leuchtstoffe. Die Energie-Effizienz kann mit der folgenden Gleichung berechnen werden [Jü98]:

$$\varepsilon_{\text{Lampe}} = \varepsilon_{\text{Entladung}} \frac{\lambda_{\text{UV}}}{\lambda_{\text{VIS}}} QE \quad (1.1)$$

Die Xenon-Excimer-Entladung weist eine Entladungseffizienz von ca. 65 % auf [Vol97], wobei für die Quecksilberentladung der Wert 75 % beträgt, was im Vergleich zu Quecksilberniederdruckentladungslampen ein kleiner Nachteil ist.

Noch wichtiger ist der Fakt, dass sich in den Hg-Niederdruckentladungslampen, in denen im Wesentlichen Hg-Resonanzstrahlung mit 254 nm erzeugt wird, bei der Umwandlung des 254 nm-Photons in ein sichtbares Photon (ca. 500 nm) Energieverluste von ca. 50 % ergeben, während im Falle des VUV-Photons mit 172 nm diese Verluste 65 % betragen. Die Quantenausbeute der Leuchtstoffe in heutigen Quecksilberentladungslampen liegt bei fast 100 %. Das bedeutet, dass für jedes auf den Leuchtstoff fallende UV-Photon entweder ein sichtbares rotes, grünes oder blaues Photon entsteht.

In den bereits existierenden Xenonexcimerentladungslampen, die z. B. in Kopierern und Scannern angewendet werden, verwendet man die typischen Ein-Photonen-Dreibandenleuchtstoffe. Zu diesen gehören die folgenden mit Selten-Erd-Ionen dotierten oxidischen Verbindungen:  $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$  (BAM), blaue Komponente (stärkste Emission bei ca. 450 nm),  $LaPO_4 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$  (LAP), grüne Komponente (Emission bei ca. 545 nm) und  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  (YOX), rote Komponente (Emission bei ca. 611 nm) [Jü05b].

Um den breiten Einsatz von Xenon-Excimerentladungslampen in der Allgemeinbeleuchtung in Angriff nehmen zu können, sollten geeignete Leuchtstoffe mit guter Anregbarkeit angewendet werden, die eine Quantenausbeute deutlich höher als 100% besitzen, um die oben genannten Tatsachen zu kompensieren. Dies ist möglich, weil die Energie der in der Xe-Entladung erzeugten Photonen ausreicht, um mehr als nur ein sichtbares Photon zu erzeugen. Die Leuchtstoffsysteme, in denen derartige Mehrphotonen-Prozesse stattfinden, sind zum Teil bereits bekannt. Man bezeichnet sie als *Mehr-Photonen-Emitter* oder *Quantum Cutter*. Das Phänomen, das dem Prozess entspricht, wird als *Quantum Cutting* genannt und wird in dem folgenden Abschnitt an den existierenden Beispielen solcher Leuchtstoffe erläutert.

## 1.3 Quantum Cutting-Prozess

Das Phänomen des *Quantum Cutting* mit Photonenemission im sichtbaren Bereich wurde zum ersten Mal von zwei voneinander unabhängigen Forschungsgruppen im Journal of Luminescence im Jahr 1974 berichtet [Som74b], [Som74a], [Pip74]. Dieser Prozess wird auch als Downconversion bezeichnet.

Aufgrund unterschiedlicher physikalischer Herkunft sprechen Wissenschaftler über verschiedene Lumineszenzmechanismen, die bei Anregung mit kurzwelligem UV zu Mehrphotonenemission führen [Ron04], [Ron95]:

- Kaskadenemission:
  1. Zwei-Photonen-Emission aus einem optischen Zentrum
  2. Zwei-Photonen-Emission aus zwei oder mehr optischen Zentren (Energie-Transfer)
- Wirtsgitter-Multiplikation (Auger-Lumineszenz)

### 1.3.1 Kaskadenemission

#### 1.3.1.1 Zwei-Photonen-Emission aus einem optischen Zentrum/aus Einzelionen

Dieser Prozess, mit einer sichtbaren Quantenausbeute von bis zu 140 %, wurde in den Leuchtstoffen  $YF_3 : Pr^{3+}$  und  $NaYF_4 : Pr^{3+}$  demonstriert [Som74b], [Som74a], [Pip74]. Er basiert auf einer sequenziellen Emission von zwei sichtbaren Photonen aus einem optischen Zentrum durch Kaskaden-Emission (photon cascade emission, PCE). In der Abb. 1.3 ist eine schematische Darstellung der elektronischen

Übergänge zwischen den Energieniveaus des  $Pr^{3+}$  Ions gezeigt. Das  $Pr^{3+}$  gelangt nach der Anregung mit einem VUV-Photon in den sehr energiereichen  $^1S_0$ -Zustand (Ausgangsniveau) und kann dann durch zweistufige Emission mit unterschiedlicher Energie zurück zum Grundzustand gehen. Der Übergang  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6, ^3P_J$  ( $\lambda = 400$  nm) wird gefolgt von  $^3P_0 \rightarrow ^3F_J, ^3H_J$  ( $\lambda = 480$  nm) oder alternativ  $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$ , ( $\lambda = 340$  nm) gefolgt von  $^1D_2 \rightarrow ^3H_J$  ( $\lambda = 600$  nm). Die Zwei-Photonen-Kaskade ist wirtsgitterabhängig und ist dann möglich, wenn die Energie der  $4f5d$ -Zustände größer als die des  $^1S_0$ -Zustandes ist, so dass nach  $f \rightarrow d$  Anregung durch nicht-strahlende Relaxation der  $^1S_0$  Zustand erreicht werden kann.

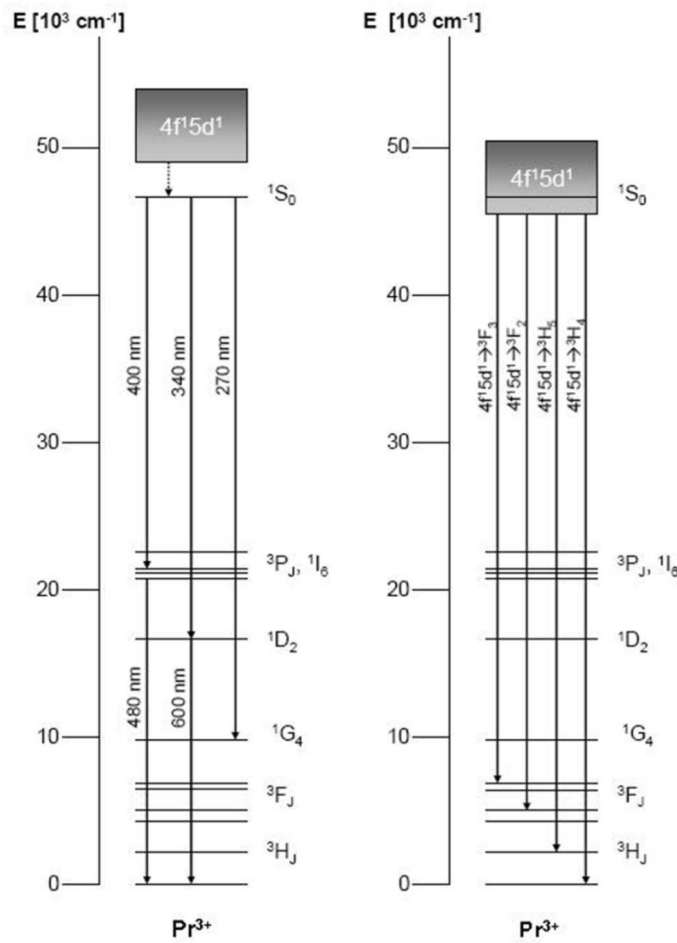


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Energiezustände des Praseodymium-Ions  $Pr^{3+}$ . Links liegt der  $^1S_0$ -Zustand unter dem tiefsten  $4f^{15}d^1$ -Zustand (Zwei-Photonen-Emission - *Quantum Cutting*) und rechts über (Ein-Photonen-Emission). Aus [Sch03].



In vielen Materialien verschiebt sich der tiefste  $4f5d$ -Zustand nahe zu bzw. unterhalb des  $^1S_0$ -Zustandes, wie im Fall vom  $LiYF_4 : Pr$  und  $YPO_4 : Pr$ , und der Quantum Cutting-Prozess findet nicht statt. Die Anregungsenergie wird dann nur in einem Photon abgegeben, was in den breitbandigen Spektren im VUV- und UV-Bereich erkennbar ist. Dies passiert in Wirtsgittern mit einem starken Kristallfeld [Kol01b], [Kol01a].

### 1.3.1.2 Zwei-Photonen-Emission aus zwei optischen Zentren/aus Ionenpaaren

Der Mechanismus des Quantum Cutting aus Ionenpaaren wurde zum ersten Mal von Wegh et al. beschrieben, und zwar in dem Leuchtstoff  $LiGdF_4 : Eu^{3+}$  [Weg99c]. Der schematische Ablauf des Prozesses ist in der Abbildung 1.4 dargestellt. Ein VUV-Photon wird durch ein  $Gd^{3+}$ -Ion (so genannte Sensitizer) absorbiert, welches dadurch in die hoch liegenden  $^6G_J$ -Zustände angeregt wird. Dem folgt Energietransfer in zwei Schritten zum  $Eu^{3+}$ -Ion. Im ersten Schritt wird das  $Eu^{3+}$ -Ion durch eine strahlungslose Kreuzrelaxation zwischen den beiden Ionen  $Gd^{3+}$  und  $Eu^{3+}$  angeregt, wonach das  $Gd^{3+}$ -Ion auf einen niedrigeren angeregten Zustand gefallen ist.

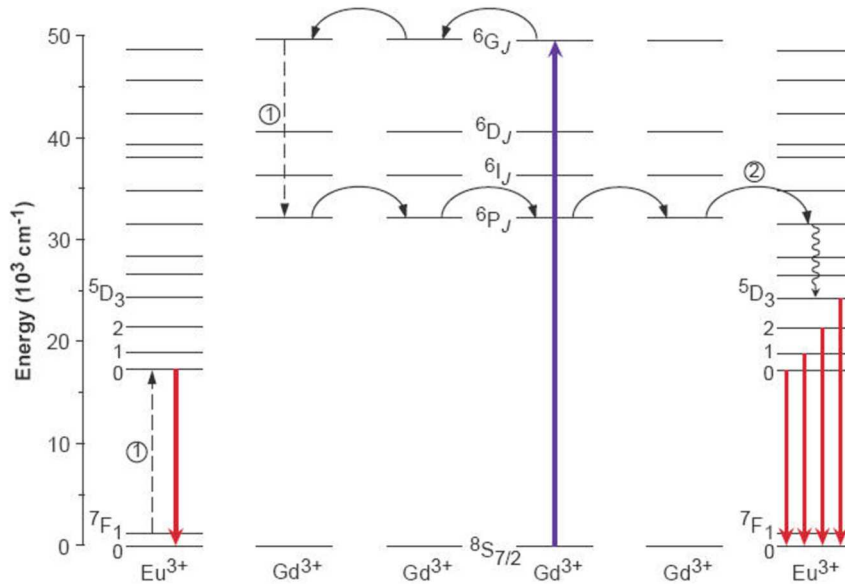


Abbildung 1.4: Downconversion in  $LiGdF_4:Eu^{3+}$  durch Energietransfer in zwei Schritten: 1-Kreuzrelaxation und 2-Transfer der restlichen Energie des  $Gd^{3+}$  an das  $Eu^{3+}$ , aus [Weg00].

Im zweiten Schritt wird ein anderes  $Eu^{3+}$ -Ion durch Transfer der restlichen Energie des bereits relaxierten  $Gd^{3+}$ -Ions angeregt. So bekommt man zwei sichtbare Photonen, die hauptsächlich  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ -Emissionen des  $Eu^{3+}$  im sichtbaren Bereich des Lichts darstellen.

Die interne Quantenausbeute des Downconversion-Prozesses, die von Wegh et al. berichtet wurde, betrug in diesem System 195 %, aber auf Grund konkurrierender Absorption von Anregungsenergie durch das Wirtsgitter ergibt die externe Quantenausbeute lediglich 32 % [Fel01].

Interne Quantenausbeute ( $QE_{int}$ ) wird definiert als Quantenausbeute in dem Material ohne Lichtauskopplung aus dem Material. Die externe Quantenausbeute ( $QE_{ext}$ ) wird mit folgender Formel beschrieben [Jü05b]:

$$QE_{ext} = QE_{int} * \eta_{out} \quad (1.2)$$

Dabei ist  $\eta_{out}$  die Licht-Auskoppleffizienz. Diese entspricht der Anzahl austretender Photonen relativ zu den im Material erzeugten Photonen:

$$\eta_{out} = \frac{n(h * \nu)_{out}}{n(h * \nu)_{generated}} \quad (1.3)$$

### 1.3.2 Wirtsgitter-Multiplikation - Auger-Lumineszenz

Dieser Typ des Quantum Cutting nutzt den Zwischenband-Auger-Effekt. Durch Absorption eines genügend energiereichen VUV-Photons wird ein Elektron aus dem Valenzband hoch über die Bandlücke in höhere Bänder gehoben. Wenn bei der Rückkehr dieses Elektrons an den unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes genug Energie geliefert wurde, dann kann dieser Energieüberschuss für die Anregung eines anderen Elektrons aus dem Valenzband gebraucht werden. Somit erhält man nach der Anregung mit einem VUV-Photon zwei (oder mehr) Elektronen-Loch-Paare, die ihre Energie auf Aktivatorionen/Lumineszenzzentren übertragen und zur Emission zweier Photonen im Sichtbaren führen können. Die Auger-Lumineszenz wurde für viele bekannte Leuchtstoffe beobachtet, z.B.  $Zn_2SiO_4 : Mn$  oder  $Y_2O_3 : Eu$  mit einer Quantenausbeute bis zu 240 % für 23 eV Anregung [Ben91, Ber91b, Ron95]. Der Effekt tritt verbreitet auf, wird allerdings erst oberhalb der 2,5-fachen Bandlückenenergie wirksam. Um die Xenon-Excimer-Entladung mit ihrer Emission bei 172 nm auszunutzen, dürfte die Bandlücke daher nicht größer als 2,6 eV sein. Ein solcher Leuchtstoff würde bis 480 nm absorbieren und wäre damit für die Erzeugung von

weißem Licht unbrauchbar. Auf Grund der sehr hohen Anregungsenergie, die große Energieverluste während des Umwandlungsprozesses in sichtbares Licht verursacht, ist die praktische Bedeutung dieses Quantum Cutters begrenzt [Weg99a].

Für die Anwendung in Kombination mit der Xe-Excimer-Entladung sind nur Kaskadenemissionen aussichtsreich, da die Quanten Cutter, die auf dem Prinzip des Auger-Lumineszenzmachanismus arbeiten, erst bei höheren Anregungsenergien zum Tragen kommen.

## 1.4 Fluoridische Leuchtstoffe

Fluoride, dotiert mit dreiwertigen Selten-Erd-Ionen, sind die einzigen Systeme, an denen überzeugend Multiphotonenemission (Quantum Cutting) demonstriert worden ist. Fluoride allgemein sind durch ihre große Bandlücke (weit im VUV liegende Absorptionskante, d. h. VUV-transparent) und die sehr energiereichen charge-transfer-Absorptionen besonders gut geeignet als Wirtsgitter für VUV-Leuchtstoffe. In der Tab 1.1 sind einige Beispiele der Bandlücken für Fluoride dargestellt.

Neben den Leuchtstoffen  $\text{YF}_3\text{:Pr}^{3+}$  und  $\text{NaYF}_4\text{:Pr}^{3+}$  [Som74b, Som74a, Pip74] wurde die Zwei-Photonen-Kaskadenemission des  $\text{Pr}^{3+}$ -Ions in weiteren Fluoriden ( $\text{LaF}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{LiCaAlF}_6$  und  $\text{LiSrAlF}_6$ ) [Lev84, Sok01, Kue02] nachgewiesen.

Tabelle 1.1: Literaturübersicht der Bandlücken für Fluoride.

Material	Bandlücke [eV]	Literaturstelle
LiF	13,6	[Shi99, Web03]
BaF <sub>2</sub>	10,48	[Tom69]
CaF <sub>2</sub>	11,8	[Tsu02]
MgF <sub>2</sub>	12,0	[Zeh02, Por76]
LaF <sub>3</sub>	10,4	[Tsu02]
YF <sub>3</sub>	10,53	[Pan05b, Kru97]
CaLiF <sub>3</sub>	6,63	[Tsu02]
KMgF <sub>3</sub>	7,3	[Nis02, EO04]
LiCaAlF <sub>6</sub>	13,12	[Tru02]
LiBaF <sub>3</sub>	6,51	[EO04]
LiGdF <sub>4</sub>	7,8	[Weg99b]
LiYF <sub>4</sub>	10,6	[Sar99]

Das Phänomen wurde auch in fluoridischen Wirtsgittern mit anderen Lanthanoiden ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) nachgewiesen [Weg99a].

Die Beständigkeit fluoridischer Materialien unter den Bedingungen der Lampenherstellung ist allerdings äußerst unzufriedenstellend. Diese Verfahren beinhalten: Verarbeitung in vorwiegend wässriger Dispersion, thermische Nachbehandlung sowie Kontakt mit dem Entladungsplasma während des Betriebes. Fluoride zeichnen sich vor allem durch folgende Eigenschaften aus:

- Neigung zur Hydrolyse im Kontakt mit Luftfeuchtigkeit,
- Bildung von Oxyfluoriden bei thermischer Behandlung,
- Bildung von Defekten nach Bestrahlung, die sowohl oberflächennah als auch im Volumen vorliegen können.

Aus diesen Gründen ist ein Einsatz fluoridischer Leuchtstoffe aus technischer Sicht nur dann denkbar, wenn sie zuvor in einer passiven, UV-transparenten Matrix isoliert worden sind. Die Umhüllung der Fluoride ermöglicht die Verbesserung der Beständigkeit gegen die Einflüsse während der Lampenherstellung und schützt vor dem schädigenden Einfluss von Plasmaelektronen. Daher werden in der vorliegenden Arbeit chemische Verfahren zur Beschichtung fluoridischer Leuchtstoffe untersucht und die resultierenden Oberflächeneigenschaften überprüft.

In der Tab. 1.2 sind einige physikalische und chemische Eigenschaften von manchen Fluoriden zusammengestellt. Die Löslichkeitsprodukte befinden sich im Anhang in der Tab. 7.2. Wie man sieht, wurden nicht alle Fluoridsysteme ausreichend untersucht.

Am Wirtsgitter der fluoridischen Leuchtstoffe, insbesondere im Fall der ternären Fluoride, sind neben den Selten-Erd-Fluoriden die Alkalimetallfluoride und Erdalkalimetallfluoride beteiligt. Die Alkalimetallfluoride werden vom LiF zum CsF immer hygroskopischer. Die Wasserlöslichkeit dieser Fluoride ist bis auf LiF (1,3 g/l) und NaF (42,2 g/l) groß. Die Affinität zu Wasser nimmt daher von LiF bis CsF immer mehr zu [Hol95]. Aus diesem Grund ist das quaternäre  $\text{Cs}_2\text{KGdF}_6$  an Luft nicht sehr stabil, wohingehend  $\text{LiGdF}_4$  und  $\text{NaGdF}_4$  stabiler sind [Sch05]. Die ternären Selten-Erd-Fluoride des Typs  $\text{LiRF}_4$  (R=Selten-Erd-Element) sind thermisch stabil unterhalb des Temperaturbereiches 710 - 850 °C, des Typs  $\text{NaRF}_4$  unterhalb 590 - 850 °C, des Typs  $\text{KRF}_4$  unterhalb 625 - 815 °C [Gre82].

Bei den Erdalkalimetallfluoriden sieht es etwas anders aus. In diesem Fall ist nur  $\text{BeF}_2$  gut löslich in Wasser;  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  und  $\text{BaF}_2$  sind dagegen praktisch unlöslich und nicht hygroskopisch [Hol95].

Tabelle 1.2: Kristallstruktur und einige physikalische und chemische Eigenschaften der Fluoride. Für  $\text{NaYF}_4$  wurde die Stabilitätstemperatur angegeben (\*). Neben Löslichkeit in Wasser wurden auch Löslichkeitsprodukte bei 18 °C ( $K_s^{18}$ ) angegeben.

Material	Kristallstruktur	Schmelzpkt [°C]	Lösl. $\text{H}_2\text{O}$ [g/l]/[ $K_s^{18}$ ]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Literaturstelle
$\text{BaF}_2$	kubisch	1368	1,200 [ $1,7 \cdot 10^{-10}$ ]	4,83	[Hol95, Wea82]
$\text{CaF}_2$	kubisch	1423	0,016/ [ $3,4 \cdot 10^{-11}$ ]	3,18	[Wea82]
$\text{MgF}_2$	tetragonal	1261	0,076/ [ $7,1 \cdot 10^{-9}$ ]	3,13	[Zeh02, Por76] [Wea82]
$\text{LaF}_3$	hexagonal	1493	0,0023 [ $1,4 \cdot 10^{-18}$ ]	5,94	[Web03, Bro68, Ber76] [Tol00]
$\text{YF}_3$	orthorhom.	1387		4,01	[Zal53, Bai73]
$\text{CeF}_3$	hexagonal	1437	[ $4,36 \cdot 10^{-18}$ ]	6,157	[Bai73, Ber76, Men86]
$\text{LiGdF}_4$	tetragonal	737		5,343	[Bro68, Gre82, Web03]
$\text{LiYF}_4$	tetragonal	$\approx 840$		3,99	[Neg03, Gre82, Web03]
$\text{NaYF}_4$	hexagonal	< 691*		3,85	[Gre82, Web03]

Die Selten-Erd-Trifluoride ( $\text{RF}_3$ , R = Selten-Erd-Element = Sc, Y, La-Lu) sind bei Raumtemperatur an der Luft stabil und nicht hygroskopisch [Has79, Bro93]. Diese Fluoride gehören zu den hochschmelzenden Festkörpern (s. Tab. 1.2), adsorbieren aber Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Luft [Ber76].

Die Trifluoride der kleineren Selten-Erd-Ionen (von Eu bis Lu) kristallisieren im Anti-Cementit-Typ (Cementit- $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Dort sind die Selten-Erd-Ionen 9-fach von  $\text{F}^-$ -Ionen koordiniert. Die Trifluoride der größeren (La bis Sm) kristallisieren im Tysonit-Typ. Hier werden die Selten-Erd-Ionen 11-fach koordiniert (umgeben) [Sch05]. Die ausführliche strukturchemische Charakterisierung der potenziellen Kandidaten für Quantum Cutter in ternären und quaternären Fluoriden zusammen mit den VUV-spektroskopischen Untersuchungen sind in den Arbeiten von Schiffbauer und True zu finden [Sch03, Tru04].

Die Untersuchung der thermischen Stabilität trockener Trifluoride ergibt, dass Verbindungen wie z.B.  $\text{YF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{GdF}_3$  beim Erhitzen auf 1300 °C im Vakuum von etwa  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa innerhalb von 1 Stunde keinerlei Zersetzungserscheinungen zeigen [Ber76]. Sie sind schwer löslich in Wasser, mit Löslichkeitsprodukten, die von

$10^{-19}$  für Lanthan bis  $10^{-15}$  für Lutetium variieren [Has79], sowie in Flusssäure [Bro68]. Diese Verbindungen reagieren bei höheren Temperaturen mit Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit und bilden oberhalb 600 °C Oxyfluoride, ROF [Bro93]. Diese sind stabil in Luft bei Temperaturen höher als 1000 °C. So können z.B. aus den Fluoriden beim Erhitzen in Dampf bei 1000 °C Oxide präpariert werden [Ste70]. Dagegen sind die reduzierten Fluoride ( $RX_x$ ,  $x < 3$ ) extrem hygroskopisch und werden sehr schnell an der Luft hydratisiert oder hydrolisiert.

Die Oxyfluoride besitzen folgende Kristallstrukturen: kubisch (Fluorit-Struktur), tetragonal oder rhomboedrisch. Die meisten kommen in letztgenannter Form vor. LaOF und YOF existieren in allen drei Formen [Bro68]. Allerdings zeigen die neueren Untersuchungen von Mann und Bevan, dass die tetragonale Struktur des YOF in Wirklichkeit rhombisch ist [Man72]. Die Oxyfluoride werden durch Sauerstoff nicht weiter oxidiert. Auch die Bereitschaft zur Hydrolyse ist unterhalb 727 °C thermodynamisch für LaOF, GdOF und LuOF sehr gering. Bei 800 °C entsteht aus NdF<sub>3</sub> beim Erhitzen an feuchter Luft über das intermediäre NdOF (nach etwa 5 Stunden) in 80 Stunden Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. YOF wird wahrscheinlich schon unterhalb 800 °C hydrolisiert, LaOF bei 920 °C. Die Oxidfluoride ROF mit R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb sind bei Raumtemperatur in verdünnten oder konzentrierten Säuren unlöslich. Sie lösen sich langsam in heißer Schwefelsäure oder Perchlorsäure. YOF löst sich in siedender konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure [Ber76].

Bei Bestrahlung von Fluoriden mit UV-, Röntgen- und Gammastrahlen oder durch den Beschuss mit Elektronen, Protonen oder Neutronen kommt es zur Defektbildung, die als Verfärbungen zu sehen sind. Diese beruhen auf der Bildung von elektronischen Farbzentren (F-Zentren) [Ste00b]. In Fluoriden entstehen F-Zentren häufig, wenn Elektronen Fluorleerstellen besetzen [Cha94]. In der Tab. 1.3 ist die Literaturübersicht über die Defekt-Untersuchungen in Fluoriden zusammengestellt.

Folgende kristalline Fluoride sind von ihrer Anwendung für optische Zwecke her bekannt: CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> (als Fenster, Prismen); BaClF, BaBrF (als Speicherleuchtstoffe); CeF<sub>3</sub>, BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub> (als Szintillatoren), als Laserkristalle (MgF<sub>2</sub>, LiYF<sub>4</sub>, BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub>); Photochemisches Lochbrennen (SrF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>) [Nak00]; up-conversion-Materialien (YF<sub>3</sub>:Yb,Tm; NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er, LiYF<sub>4</sub>:Ho,Yb) [Lez06a].

Bisher sind in der Literatur noch keine Arbeiten über die Beschichtung von

Tabelle 1.3: Literaturübersicht über die Defektuntersuchung in Fluoriden.

Material	Strahlungsart	Literaturstelle
CaF <sub>2</sub> :0,1% CeF <sub>3</sub> , CaF <sub>2</sub> :0,3% EuF <sub>3</sub>	VUV	[Rad01]
SrF <sub>2</sub> :0,1% CeF <sub>3</sub>	VUV	[Rad01]
BaF <sub>2</sub> :0,1% CeF <sub>3</sub>	VUV	[Rad01]
BaF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> :Dy	VUV	[Bec98]
YF <sub>3</sub>	VUV	[Pan05b, Pan05a]
CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub>	UV	[Joh95, Lin00]
CaF <sub>2</sub> :Ce, SrF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub>	UV	[Lin99]
CaF <sub>2</sub>	Elektronen-Strahl	[Cra05, Rei96, Ben95], [Hui98b, Hui98a]
CaF <sub>2</sub>	Synchrotronstrahl (IR- $\gamma$ Strahl)	[Gat03]
LaF <sub>3</sub> , NdF <sub>3</sub> , PrF <sub>3</sub> , CeF <sub>3</sub>	$\gamma$ -Strahl	[Bat76]
CeF <sub>3</sub>	$\gamma$ -Strahlen	[Woj94]
BaF <sub>2</sub> , CeF <sub>3</sub>	x-Strahl	[Hal94]

fluoridischen Leuchtstoffen bekannt. Ebenfalls gibt es kaum Untersuchungen der Oberflächencharakteristik von Selten-Erd-Fluoriden.

Stouwdam und van Veggel berichten über  $LaF_3 : Ln$  und  $LaPO_4 : Ln$  *core-shell* Nanopartikel [Sto04].

Dieses ist als mesoskopisches System zu verstehen. In der hier vorliegenden Arbeit wurden aber *core-shell*-Partikel untersucht, die wegen ihre Größe (ca. 2  $\mu$ m) als makroskopisches System anzusehen sind. Die Autoren synthetisierten mit Hilfe eines nasschemischen Präzipitationsverfahren die fluoridischen Verbindungen  $LaF_3 : Eu$  und  $(La_{0.4}Ce_{0.45})F_3Tb_{0.15}$ (core/Kern), die mit einer nicht dotierten Schicht von  $LaF_3$  verkapselt wurden (shell/Mantel). Es muss dabei erwähnt werden, dass diese dotierten Fluoride keine Quantum Cutter sind. Neben der Synthese von *core-shell*-Nanopartikeln beschreiben die Autoren eine Modifizierung der Oberfläche der Lanthanoid-dotierten  $LaF_3$ -Nanopartikel mit funktionalisierten, koordinativ an der Oberfläche angebondenen Liganden. Die Autoren stellten fest, dass phosphathaltige Liganden die besten Ergebnisse in der Verbesserung der Lumineszenzeigenschaften lieferten.

Die Synthese mittels hydrothormaler und Ethylenglykol-Methode von *core-shell* fluoridischen Nanopartikeln wurde von Lezhnina et al. durchgeführt [Lez06b]. Die Autoren präparierten  $(Eu_{0.65}Gd_{0.35})F_3$  und  $EuF_3$  -core-Partikel, die mit  $GdF_3$ -shell

beschichtet wurden. Diese wurden dann durch die Behandlung mit Bor- und Phosphorsäure modifiziert, um eine Erhöhung der Effizienz des core-shell-Systems zu erreichen. Phosphat lieferte bessere Anregbarkeit des  $\text{Eu}^{3+}$  im VUV-Bereich. Die Autoren vermuten, dass die Phosphate und Borate an der Oberfläche aufgrund ihres kleinen Löslichkeitsproduktes abgeschieden werden.

Auch bei Schwermetallfluoridgläsern wurde eine Phosphatbeschichtung präpariert und untersucht [Jae87, Har92]. In diesen Arbeiten handelt es sich allerdings um eine Phosphatglasbeschichtung auf Glasfasern.

## 1.5 Verwendete Substrate

Als Prototyp für die Untersuchungen der Bedeckungsmöglichkeiten von fluoridischen Mehr-Photonen-Emittern wurde Yttriumfluorid  $\text{YF}_3$  (Chempur 99,99 % Reinheit) ausgewählt. Im  $\text{YF}_3$ -Wirtsgitter wurde zum ersten Mal das Quantum Cutting-Phänomen nachgewiesen -  $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$  [Som74b, Som74a, Pip74]. Außerdem ist dieses Fluorid eine Komponente komplexer Materialien (wie etwa  $\text{LiYF}_4$ ) und weist eine chemische Oberflächencharakteristik auf, die für Fluoride typisch ist, d.h. partielle Hydrolyse der Oberfläche im Kontakt mit Feuchtigkeit stellt sich nach kurzer Zeit ein. Allerdings ist die Substanz nicht hygroskopisch wie einige ternäre Fluoride.

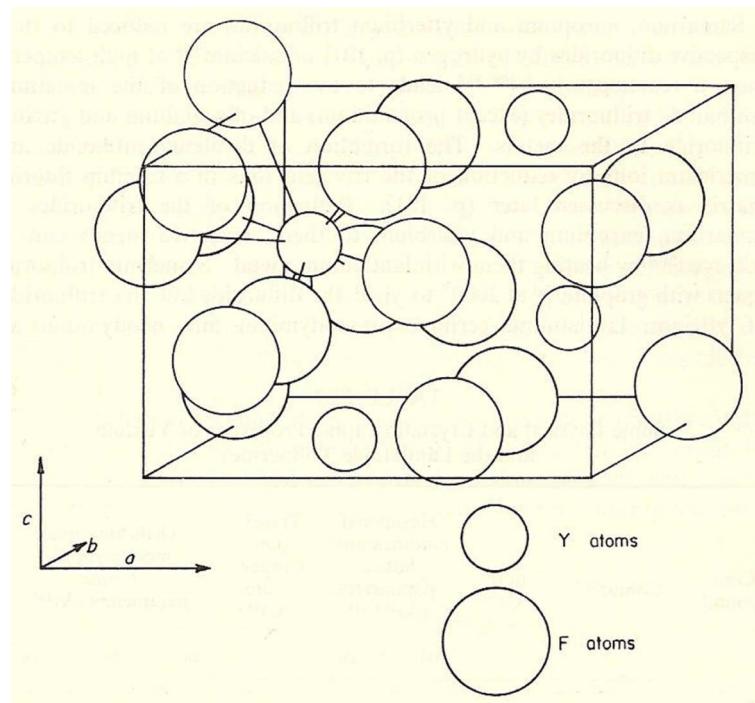


Abbildung 1.5: Kristallstruktur des  $\text{YF}_3$  [Zal53].



Das  $\text{YF}_3$  gehört, so wie die anderen Selten-Erd-Fluoride, zu den stabilen hochschmelzenden, schwer in Wasser löslichen Verbindungen. Die ausgewählten physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in der Tab 1.2 dargestellt. Die Kristallstruktur von  $\text{YF}_3$  ist in der Abb. 1.5 gezeigt.  $\text{YF}_3$  (wie im Fall der Trifluoride der kleineren Selten-Erd-Ionen (von Eu bis Lu)) kristallisiert im Anti-Cementit-Typ (Cementit =  $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Die Raumgruppe ist Pnma mit Parametern:  $a = 0,63537$ ,  $b = 0,68545$ ,  $c = 0,43953$  nm. In der Elementarzelle ist das  $\text{Y}^{3+}$ -Ion 9-fach von  $\text{F}^-$  in Form eines verzerrten, dreifach überkappten, trigonalen Prismas koordiniert (umgeben), von denen acht etwa den gleichen Abstand von  $\text{Y}^{3+}$  aufweisen (Y-F liegt zwischen 0,2281 und 0,2310 nm), das neunte  $\text{F}^-$  befindet sich in größerem Abstand von  $\text{Y}^{3+}$  (Y-F = 0,2538 nm). Wird  $\text{YF}_3$  mit  $\text{Pr}^{3+}$  dotiert, wie im funktionsfähigen Leuchstoff  $\text{YF}_3:\text{Pr}$ , wird das  $\text{Pr}^{3+}$ -Ion Gitterplätze der  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen besetzen. Die Struktur wird insgesamt etwas verzerrt, was aber bei geringen Dotierungsgraden während der Strukturanalyse praktisch nicht zu bemerken ist [Sch05].

Wie bereits bei anderen Trifluoriden der Selten-Erd-Elemente beschrieben (s. Abschnitt 1.6), adsorbiert auch das  $\text{YF}_3$  Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Luft und ist beim Erhitzen bis 1300 ° in Vakuum thermisch stabil [Ber76]. Nach thermogravimetrischer, röntgenographischer und chemisch-analytischer Untersuchung entsteht beim Erhitzen von  $\text{YF}_3$  an Luft bei 450 bis 550 °C YOF, das bei 550 bis 800 °C in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  übergeht [Ber76]. Bei der Hydrolyse von  $\text{YF}_3$  durch Erhitzen an atmosphärischer Luft liegt nach 24 Stunden bei 400 °C  $\text{YF}_3$  neben rhombischem YOF vor, nach 72 Stunden bei 500 °C rhombisches neben rhomboedrischem YOF; nach 96 Stunden bei 500 °C liegt rhomboedrisches YOF vor und nach 48 Stunden bei 900 °C nur noch  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [Zac51].

Um auch Erfahrungen mit einem funktionsfähigen, fluoridischen Leuchstoff vor allem bezüglich möglicher Helligkeitsverluste durch die Beschichtung zu sammeln, wurde auf größere Mengen von  $\text{YF}_3:\text{Pr}$  zurückgegriffen, die bei Osram (München) hergestellt wurden.

Die Beschichtungsverfahren, welche die besten Ergebnisse lieferten, wurden auch auf einem kommerziellen Ein-Photonen-Emitter  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  - BAM (Osram, München, blauer Leuchstoff) übertragen.

## 1.6 Potenzielle Kandidaten als Beschichtung für fluoridische Leuchtstoffe

Um die Anfälligkeit der fluoridischen Leuchtstoffe gegen Defektbildung und Oberflächenreaktionen zu minimieren, wurden geeignete Materialien für Beschichtungsexperimente nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- Transparenz bis in den VUV-Bereich,
- oxidischer Charakter,
- chemische Stabilität (Beständigkeit),
- Kompatibilität mit der Chemie von Selten-Erd-Fluoridoberflächen,
- Verfügbarkeit der nötigen Komponenten und chemischen Verfahren,
- Reinheit des Produktes.

Schutzschichten auf der Basis von Boraten und Phosphaten und deren Mischungen haben sich aus diesen Anforderungen heraus als erfolgversprechende, passive VUV-transparente Bedeckung herausgestellt. Diese oxidischen Materialien zeichnen sich durch eine gute chemische Stabilität und vor allem eine große Bandlücke aus, die benötigt wird, um im Betrieb hinreichende Transparenz bei der Anregungswellenlänge 172 nm zu gewährleisten. Da die Hüllen nur eine Dicke von wenigen Nanometern aufweisen sollten, um möglichst wenig nicht lumineszierendes Material in das Leuchtstoffsystem einzubringen (damit insgesamt für den Leuchtstoff kein unnötiger Verdünnungseffekt auftritt), kann die Beschichtung in kristalliner oder glasartiger Form erzeugt werden.

Die Selten-Erd-Borate und -Phosphate sind als Wirtsgitter für Leuchtstoffe bekannt [Ber91a]. Die folgenden Beispiele zeigen, welche dieser Materialien bereits angewendet werden:  $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ ,  $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}\text{:CeTb}$  (CBT) als grün emittierende Komponente,  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3\text{:Eu}$  (YGB),  $\text{Y(V,P)O}_4\text{:Eu}$  (YVE),  $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$  als rot,  $\text{YPO}_4\text{:Ce}$ ,  $\text{LuPO}_4\text{:Ce}$  als blau emittierende Materialien in Entladungslampen [Jü01a, Jü05a]. Einige physikalische und chemische Eigenschaften der ausgewählten kristallinen Materialien sind in der Tab. 1.4 zusammengestellt.

Die Selten-Erd-Borate sind recht stabil an der Luft und in Wasser. Das  $\text{LaBO}_3$  wird nicht durch kaltes und heißes Wasser oder NaOH (6 oder 12 Molar) angegriffen. Allerdings wird es in kalter (Raumtemperatur) HCl-Säure während 5 Stunden vollständig zersetzt. Die meisten Borate zersetzen sich oberhalb 1300 °C mit

Tabelle 1.4: Einige physikalische und chemische Eigenschaften der optischen Materialien [Jü06, Ber91a, Wea82, Web03, Bre06, Jeo01]. Im Fall vom  $\text{YPO}_4$  handelt es sich um den I.E.P. (isoelektrischer Punkt)-Wert von  $\text{YPO}_4\cdot\text{Bi}$ .

Material	Struktur	Schmelzpunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Bandlücke [eV]	Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	I.E.P. [pH]
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$	trigonal	1920	6,5	3,8	9,5
$\text{LaPO}_4$	monoclinic	2072	8,6	5,2	7,8
$\text{Y}_2\text{O}_3$	kubisch	2410	5,6	5,0	9,1
$\text{YBO}_3$	hexagonal	1650	7,0	5,1	8,5
$\text{YPO}_4$	tetragonal	1995	8,6	4,8	4,5

Verdampfung von  $\text{B}_2\text{O}_3$  in Mengen, die sich mit der Größe der Selten-Erd-Kationen ändern;  $\text{LaBO}_3$  ist am stabilsten, während  $\text{LuBO}_3$  am wenigsten stabil ist [Ber91a]. Diese Materialien sind isomorph zu den  $\text{CaCO}_3$ -Modifikationen (Calcit, Vaterit, Aragonit).

Borat- und Phosphatgläser werden als optische Komponenten in der Optik, Elektronik, Lasertechnologie und Optoelektronik eingesetzt [Mar01, Gan92]. Eine wichtige Eigenschaft dieser Gläser für optische und opto-elektronische Zwecke ist ihre hohe Kompatibilität mit den Selten-Erd-Elementen [Mas00, Mar01]. Reines  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas zeigt erst unterhalb von 170 nm Absorption. Diese niedrigliegende Absorptionskante bleibt erhalten, wenn bis zu 15 mol % Alkalioxid zugegeben werden [Sch88, Fan83]. Durch Variation der chemischen Zusammensetzung von binären oder ternären Boratgläsern können die chemische Löslichkeit sowie die thermischen Eigenschaften auf einen gewünschten Wert eingestellt werden. Aufgrund der niedrigen Bindungsenergie liegen ihre Schmelztemperaturen zwischen 200 und 1000  $^{\circ}\text{C}$  [Raa04]. Die Transformationstemperatur von glasbildendem  $\text{B}_2\text{O}_3$  liegt bei 250  $^{\circ}\text{C}$  [Sch88]. Raab et al. haben binäre Gläser  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  (63 - 87 Mol-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) untersucht, deren Transformationstemperaturen zwischen 350 und 400  $^{\circ}\text{C}$  lagen. Die  $T_g$ -Werte im ternären  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ -System, untersucht von Züchner et al., liegen im Bereich von 307 bis 456  $^{\circ}\text{C}$  [Zü98]. Das Aluminiumboratglas mit einem Molverhältnis 1:1 wurde für 30 Minuten in heißes Wasser (90  $^{\circ}\text{C}$ ) eingetaucht und erst nach 30 Minuten kam es zur Auslaugung [Hel04]. Die Glastemperatur dieses Glases berechnet nach dem Modell von Priven beträgt 593  $^{\circ}\text{C}$  [Pro06, Pri00].

Die Phosphate weisen eine Bandlücke bis zu einer Wellenlänge unterhalb von

170 nm auf [Lia02, Ber91b]. Die Absorptionskante von  $\text{LaPO}_4$  liegt bei 153 nm, die von  $\text{YPO}_4$  bei 144 nm, von  $\text{LuPO}_4$  bei 140 nm [Pie01], von  $\text{GdPO}_4$  bei 160 nm [Fin94].

Die Phosphate können durch Festkörperreaktionen [Ili01a, Ili01b], Oberflächenreaktionen sowie das Sol-Gel-Verfahren synthetisiert werden [Ned02]. Dieses Verhalten ist wichtig, weil durch möglichst niedrige Prozesstemperaturen während der Verkapselung die fluoridischen Leuchtstoffe vor chemischen Veränderungen, insbesondere vor eindringendem Sauerstoff, zu schützen sind.

Im Falle der Phosphatbeschichtung wurden nicht nur die bekannten Orthophosphate, sondern auch Metaphosphate von Yttrium sowie der Lanthanoiden betrachtet, da diese Systeme niedrige Glasktemperaturen aufweisen [Mar01] und somit bei niedrigen Temperaturen verschmolzen werden können.

Um die Eignung der Phosphate als VUV-transparentes Schutzcoating der fluoridischen Leuchtstoffe nachzuweisen, wurden durch Reflexions- und Lumineszenzanregungsmessungen mit Synchrotronstrahlung an der SUPERLUMI-Station des DESY folgende glasartigen und kristallinen Lanthanoid-Metaphosphate vermessen:  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{Ce}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$  und  $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3$ . Diese Materialien wurden durch Festkörpersynthese oder aus dem Schmelzfluss mit Phosphaten an der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften im Institut für Physikalische Chemie (Dr. D. Ilieva) erzeugt, so dass aus den Ergebnissen auch die Abhängigkeit der Transparenz von der Defektdichte (kristallines vs. glasartiges Material) abgeschätzt werden kann. Eine Messung der Absorption mit nahezu transparenten Proben ist am SUPERLUMI nicht möglich; die Reflexionsdaten wurden daher an Pulvern gewonnen, deren Reflexionsspektrum zur Unterdrückung von Fluoreszenzlicht zeitaufgelöst vermessen wurde. Die Absorptionsspektren wurden daraus durch die Kubelka-Munk-Funktion berechnet (s. Gl. 2.9 in Abschnitt 2.6.5). Vor dem Hintergrund der Anwendung mit Leuchtstoffen erwiesen sich aber auch die Anregungsspektren, die zum Teil aus der Emission von Verunreinigungen und Defekten gewonnen wurden, als sehr aussagekräftig, da sie ebenfalls mit dem Absorptionsspektrum korrelieren. Eine im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte representative Reflexionsmessung ist am Beispiel des kristallinen  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  in der Abb. 1.6 dargestellt. Es zeigt sich aus der Kubelka-Munk-Funktion (s. Gl. 2.9) der Reflexionskurve einerseits, dass bei etwa 155 nm eine steile Absorptionskante zu finden ist, die mit der fundamentalen Bandlücke korreliert. Andererseits gibt es aber auch eine zusätzliche Defektaborption im Bereich zwischen 220 nm und 270 nm, deren Intensität mit dem Hertzstellungsprozess variiert. Da dieses Band zu konkurrierendem Energieübertrag mit anderen beteiligten Lanthanoiden bei potenziellen Mehr-Photonen-Emittern

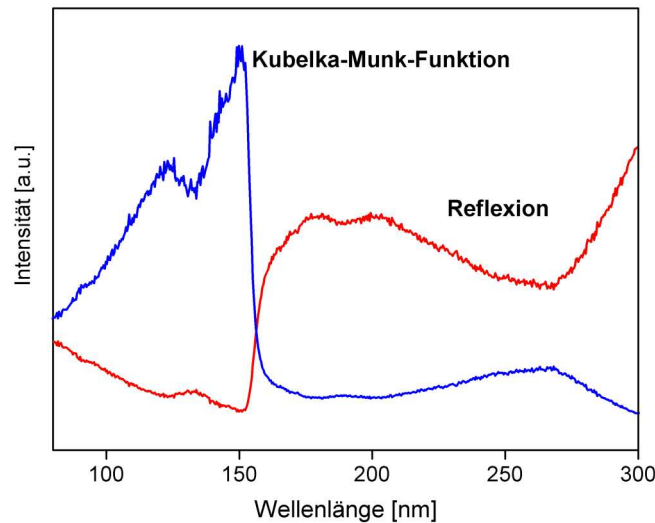


Abbildung 1.6: Reflexion und Kubelka-Munk-Funktion für Yttrium Metaphosphat  $Y(PO_3)_3$  (gemessen bei Raumtemperatur) [Bre02].

führen kann, ist es von einiger Bedeutung für die unvermeidlichen Verluste an Lumineszenzintensität, die gewöhnlich nach dem Aufbringen von Beschichtungen an Leuchtstoffen beobachtet werden. Insbesondere ist zu erwarten, dass die Defektdichte von kristallinen Stoffen über glasartige Stoffe, die aus dem Schmelzfluss erzeugt wurden, bis zu amorphen Stoffen, z.B. aus Sol-Gel-Verfahren präparierten Phosphaten, zunimmt. Die Ergebnisse bestätigten, dass kristallines  $Y(PO_3)_3$  bezüglich seiner Transparenz als Beschichtungsmaterial geeignet ist.

Da die Glastemperatur für Phosphatgläser vergleichsweise niedrig ist [Mar01], könnte eine schützende Beschichtung für die fluoridischen Leuchtstoffe bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden. Die Glastemperaturen  $T_g$  nach Brow von unterschiedlichen Zusammensetzungen dieser Gläser liegen im Bereich vom 274°C bis 755 °C [Bro93]. Die  $T_g$ -Werte der NAP-Gläser, die Chan und Eckert untersuchten, liegen bei 437 °C für die Zusammensetzung  $47,5 Na_2O \cdot 5Al_2O_3 \cdot 47,5P_2O_5$  (mol %); 438 °C für  $45Na_2O \cdot 10Al_2O_3 \cdot 45P_2O_5$  (mol %); und 456 °C für  $40Na_2O \cdot 20Al_2O_3 \cdot 40P_2O_5$  (mol %) [Cha99]. Um die mechanische, thermische und chemische Beständigkeit von Phosphatgläsern zu verbessern, wird Aluminium als dritte Komponente zugegeben [Kre41, Bro93]. Das Aluminiumorthophosphat ist selbst ein exzellenter Glasbildner, das dem Phosphatglas u.a. hohe Beständigkeit gegen Wasser und Metaldämpfe und hohe Durchlässigkeit im UV-Bereich verleiht [Kre41]. Für Natrium-Aluminophosphat-Glas mit der Zusammensetzung

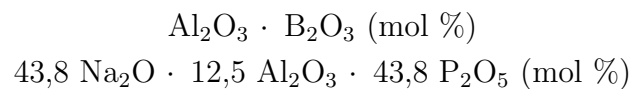
$40\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{P}_2\text{O}_5$  (mol %) wird die chemische Beständigkeit schon bei  $x = 1$  deutlich höher und bleibt konstant mit weiterer Erhöhung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes [Maz91]. Die Beständigkeit von Phosphatlasergläsern der Fa. Schott (bezeichnet als LG-750) beträgt  $0,05 \text{ mg/cm}^2$  pro Tag (Gewichtverlust in Wasser bei  $50^\circ\text{C}$ , mit  $T_g = 450^\circ\text{C}$ ) [Eld92].

Es ist zu erwarten, dass aufgrund der Reaktionsbedingungen zumindest ein Teil der Materialien im glasartigen Zustand erzeugt werden kann. Phosphat-Leuchtstoffe gehören außerdem zu den Materialien, die eine hohe Resistenz gegen VUV-Strahlung besitzen. Die Verbindungen des Xenotim-Types ( $\text{RPO}_4$ ,  $\text{R} = \text{Y, Er, Yb, Lu}$ ) sind in Wasser und sauren sowie alkalischen Lösungen bei Raumtemperatur stabil [Hik98]. Die Löslichkeitsprodukte der Lanthanidorthophosphate liegen bei  $10^{-25}$  bis  $10^{-27}$  [Fir91]. Die Löslichkeitsprodukte einiger Selten-Erd-Phosphate sind in der Tab. 7.2 im Anhang zusammengestellt.

Unter dem Aspekt ihres Einbaus in Xenon-Excimer-Entladungslampen und ihrer Anwendung als Beschichtungen für die Leuchtstoffe sind kristalline und glasige Phosphate und Borate chemisch ausreichend stabil, da sie im Beschichtungsverfahren der Lampen den eventuell kritischen Bedingungen weniger als 10 Minuten ausgesetzt werden [Zac06].

## 1.7 Auswahl von Hüllmaterialien

Um die gestellten Anforderungen an die Beschichtungsmaterialien zu erfüllen, wurden aufgrund der oben aufgeführten Eigenschaften Yttriumphosphate und -borate sowie deren Kombination ausgewählt. Aus den Glassystemen wurden folgende Aluminiumborat- und Natrium-Aluminophosphatgläser genommen, die in der Literatur bereits beschrieben sind [Zha03, Chi94, Chr95, Hel04]:



## 1.8 Beschichtungsverfahren für die Leuchtstoffe

Die Passivierung (Bildung von Oxidschutzschichten) der Oberfläche der Leuchtstoffe soll eine Schutzfunktion darstellen. Die Verbesserung gegen unterschiedliche Degradationsmechanismen (thermische Oxidation bzw. Reduktion, Photooxidation bzw. -reduktion des Aktivators, Auflösung/Zersetzung in Suspensionen, Reaktionen mit

der Glaswand, Hg-Aufnahme in Fluoreszenzlampen, Hydrolyse durch Feuchtigkeit) soll die Lebensdauer des Systems verlängern.

Für typische Leuchtstoffe verwendet man häufig die folgenden Beschichtungsverfahren [Jü05a] :

- Verkapselung mit Polymeren,
- Präzipitationsmethoden (homogen und nicht homogen),
- Pigmentierung mit Nanopartikeln (durch Adhäsion in Suspension; durch Beimischen zum Leuchtstoffpulver),
- Gasphasenabscheidung (Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition, FB-CVD).

In dieser Arbeit wurden für die Beschichtung der fluoridischen Leuchtstoffe folgende Methoden angewendet:

- Oberflächenreaktion,
- Sol-Gel-Verfahren,
- CVD-Verfahren.

### **1.8.1 Oberflächenreaktion**

Dieses Verfahren gehört zu den nasschemischen Methoden und basiert auf einer Oberflächenreaktion des Substrates mit der zur Beschichtung geplanten Reagenzlösung. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode befindet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit, im Kapitel 3.2.

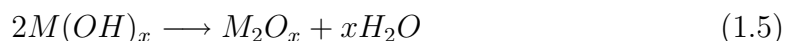
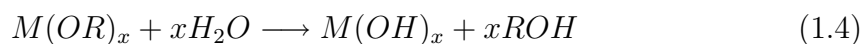
### **1.8.2 Sol-Gel-Verfahren**

Als Sol-Gel-Verfahren bezeichnet man allgemein einen nasschemischen Niedertemperaturprozess, in dem eine Lösung oder ein Sol durch Hydrolyse und Kondensation von Vorstufen in ein amorphes Gel überführt wird [Kle88]. Obwohl die Sol-Gel-Technologie für die Herstellung von Werkstoffen wie Gläser, Keramiken und Glaskeramiken geeignet ist, wird sie industriell hauptsächlich für die Präparation oxidischer Schichten angewandt. Das Verfahren zeichnet sich durch die chemische Reinheit der Ausgangssubstanzen und deren Durchmischung auf atomarer bzw. molekularer Ebene aus, wodurch homogene Lösungen entstehen. Die üblicherweise benötigten Prozesstemperaturen, um die endgültige oxidische Sol-Gel-Schicht zu erhalten, liegen im Bereich 200 - 600 °C, je nach Substrat und Prekursor.

Im Sol-Gel-Verfahren, abhängig von den Prekursoren, unterscheidet man zwischen folgenden Methoden:

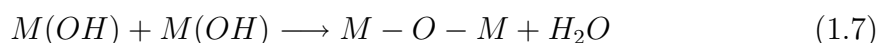
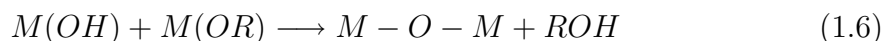
- Alkoxid-Methode, als Prekursoren werden Metallalkoxide eingesetzt,  $M(OR)_x$ , wobei M das Metall, R eine Alkylgruppe und x die Oxidationszahl des Metalls ist,
- Alkoxid-Salz-Methode, als Prekursoren werden Alkoxide und Metallsalze eingesetzt, vor allem der ersten und zweiten Hauptgruppe.

Bei der Alkoxid-Sol-Gel-Methode laufen prinzipiell zwei Reaktionen ab. Im ersten Reaktionsschritt kommt es schnell zur Umsetzung der Metallalkoxide durch Hydrolyse zu ihren zugehörigen Hydroxiden oder Oxiden:



mit  $R=C_nH_{2n+1}$ , z. B.  $CH_3$ ,  $C_2H_5$

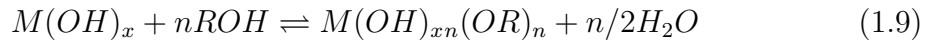
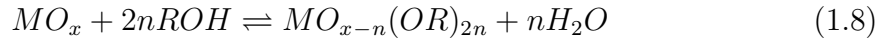
Die Hydrolyse führt so zu einem reaktiven Sol, bei dem die hydrolysierten Metallverbindungen als kolloidale Teilchen vorliegen. Im zweiten Reaktionsschritt können die Hydroxide dann weiter in den folgenden, vereinfachten Arten zu Oligomeren und schließlich Polymeren kondensieren:



Bei der Kondensation entstehen M-O-M Brücken (Metallometalloxane), deren fortgesetzter Aufbau zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks führt. Dabei werden Wasser und die entsprechenden Alkohole abgespalten. Weitere Kondensation und Verdampfung des Lösungsmittels verursacht, dass das Gel immer fester und dichter wird. Wird nachfolgend von dem Gel das Restlösungsmittel entfernt, entsteht ein so genanntes Xerogel, das bei Raumtemperatur langzeitstabil ist. Ein weiterer Temperprozess auf bis zu ca. 600 °C führt zur vollständiger Kondensation und zur Verdichtung der porösen Xerogele zu einem Festkörper (z. B. Glas). Im Fall der Alkoxid-Salz-Methode werden, so wie oben beschrieben, neben den Alkoxiden auch Salze von organischen Säuren verwendet. Die Bildung des Gels erfolgt bei dieser Methode wie bei der Alkoxid-Methode durch Kondensation, wobei die Salze entweder in



das dreidimensionale Netzwerk eingebaut oder eingelagert werden. Neben den Metallalkoxiden und Salzen ist es auch möglich, Prekursoren wie Oxide oder Hydroxide zu verwenden. Diese bilden intermediär mit dem Lösungsmittel Alkoxide:



Die Alkoxide reagieren weiter, wie oben beschrieben, durch Hydrolyse und Kondensation zu den festen Gelen.

### 1.8.3 CVD-Verfahren

Die chemische Gasphasenabscheidung, CVD (*Chemical Vapor Deposition*), ist ein chemischer Prozess, bei dem ein oder mehrere gasförmige Edukte in eine Reaktionskammer geführt werden, wo es durch Gasphasenreaktion oder Kondensation von Gasphasenbestandteilen zur Bildung von festen Schichtmaterialien kommt. Das CVD-Verfahren wird hauptsächlich zur Herstellung dünner und leistungsfähiger Oberflächenschichten verwendet. Die Synthese findet dabei in einer evakuierten Kammer statt und erfolgt, je nach Verfahren, bei Temperaturen von ca. 300 bis 1200 °C. Durch Auswahl und Mischungsverhältnis der eingesetzten Gassorten bzw. der verdampften Prekursoren sowie der Reaktionstemperatur lassen sich die chemische Zusammensetzung der Edukte und ihre Morphologie genau einstellen. Bei der Methode sollten die eingesetzten Prekursoren die folgenden Kriterien erfüllen [Kle06]:

- leichte Verdampfbarkeit, d. h. ausreichend hoher Dampfdruck bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperaturen,
- gute thermische Stabilität beim Verdampfen (Sublimieren) und Transport,
- eindeutige Zersetzungsreaktion ohne Kontaminierungen,
- hohe Reinheit,
- nicht-toxisch und nicht-pyrophor (selbstentzündlich an der Luft).

Als Prekursoren werden Metallhydride, Metallhalogenide und Organometallverbindungen verwendet. Bei der CVD-Methode laufen folgende Fundamentalprozesse ab [Fis95]:

- Massentransport der Reaktanden zur Reaktionszone, bisweilen mittels eines Trägergases zum Substrat (Zersetzungs-Zone),

- homogene Gasphasenreaktion der Reaktanden,
- Massentransport der Schicht-Prekursoren zur Substratoberfläche,
- Adsorption auf der Oberfläche,
- Oberflächendiffusion zu den Wachstumsbereichen,
- Oberflächenreaktionen und Schichtwachstum,
- Desorption von Prekursorfragmenten,
- Massentransport der Nebenprodukte aus der Reaktionszone.

Zu den besonders vorteilhaften Aspekten der CVD-Technik gehört die ausgezeichnete Beschichtungskonformität sowie die Möglichkeit ortsselektiver Beschichtung. Charakteristisch für CVD-Methoden ist die Vielfalt der möglichen Prozessführungen. Die *Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition* (FB-CVD) ist eine von diesen Varianten und wird für homogene Schutzbeschichtungen von Leuchtstoffen eingesetzt. Das besondere Merkmal besteht darin, dass die Abscheidung der Prekursoren auf dem Pulversubstrat im fluidisierten Zustand (Wirbelschichtreaktor) stattfindet [Jü05a].



## 2 Messmethoden

### 2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Charakterisierung der Morphologie und Abschätzung von Partikelgrößen zur Bestimmung der zu beschichtenden Oberfläche wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) eingesetzt. Das Messprinzip der Rasterelektronenmikroskopie basiert auf dem Elektronenbeschuss einer leitfähigen bzw. leitfähig beschichteten Probe. Nach der Anregung werden Sekundär- und Rückstreuelektronen sowie Röntgenstrahlung gemessen.

Als Analysegerät stand ein REM des Typs LEO Gemini DSM 982 der Fa. Carl Zeiss SMT AG, Oberkochen, Deutschland, im Labor für Physik der Werkstoffe an der FH Münster zur Verfügung. Mit Hilfe eines an das REM angeschlossenen Röntgenmikroanalysesystems (EDX) der Fa. Oxford Instruments (Oxon, England) vom Typ Link ISIS mit S-UTW Detektor konnten die Elemente in den Beschichtungen nachgewiesen werden. Die Untersuchungen wurden mit Kohlenstoff-bedampften Proben durchgeführt.

### 2.2 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

In einigen Fällen wurden für die Charakterisierung der Oberflächenzusammensetzung XPS-Messungen durchgeführt. Die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Durch Anregung eines Festkörpers mit monoenergetischen Röntgenquanten geringer Energie werden Elektronen aus den obersten Atomlagen der Probe emittiert, deren kinetische Energie dann mit einem hochauflösenden Energieanalysator bestimmt wird. Aus der Differenz von Anregungsenergie und kinetischer Energie der Elektronen wird die Bindungsenergie der Elektronen bestimmt. Diese ist charakteristisch für die Elemente und ihre Oxidationszustände. Die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie liefert die Informationen über die Elementzusammensetzung der Festkörperoberfläche und über den chemischen Bindungszustand dieser Elemente.

Diese Methode wird gelegentlich zur chemische Analyse herangezogen, wodurch sich

der alternativ verwendete Name ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) ergibt.

Die XPS-Messungen wurden mit einem Gerät der Firma VG Instruments bei Philips in Aachen durchgeführt.

## 2.3 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)

Die Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) wurde für die Erstellung von Tiefenprofilen der beschichteten Fluoride eingesetzt. Anhand der Tiefenprofile einzelner Elemente konnten die Aussagen bezüglich der Veränderungen in den obersten Schichten der modifizierten Proben nach unterschiedlichen Erzeugungsverfahren und thermischer Behandlung verfolgt werden. Die SNMS-Messungen wurden mit dem Plasma-SNMS-Gerät vom Typ INA 3 (Ions and Neutrals Analyser) der Fa. Leybold AG, Köln, am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal durchgeführt.

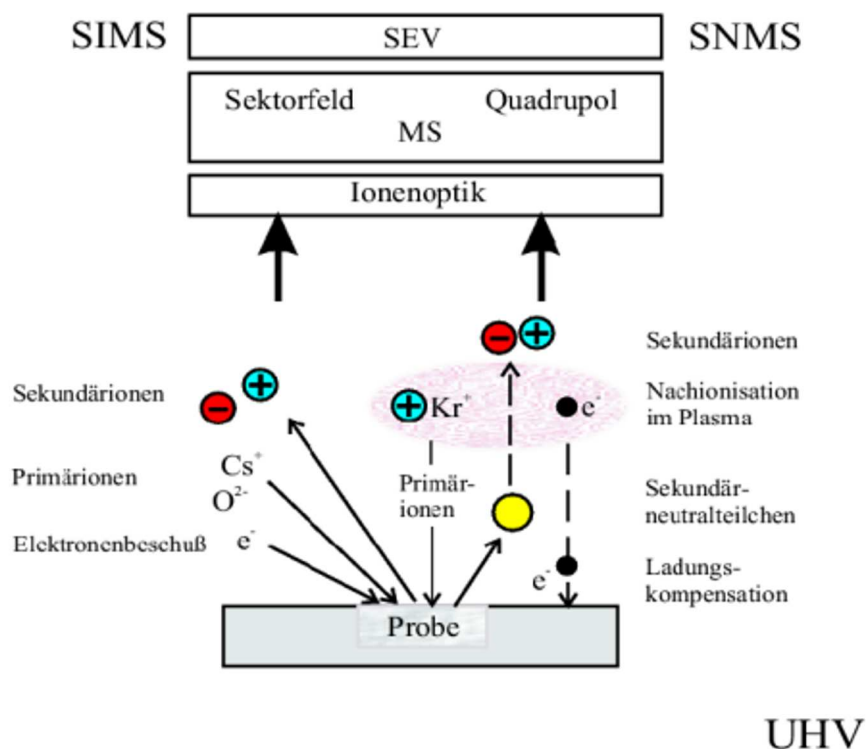


Abbildung 2.1: Messprinzip des SNMS und SIMS im Vergleich [Les05].

Die SNMS-Methode ist ein oberflächenanalytisches Verfahren, welches eine chemische Tiefenanalyse mit hoher Tiefenauflösung im Nanometerbereich an leitenden, halbleitenden und isolierenden Oberflächen ermöglicht. Die zu untersuchenden Proben können in kompakter, pulvriger oder faseriger Form analysiert werden [Wuc88]. Abbildung 2.1 zeigt schematisch das allgemeine Funktionsprinzip der SNMS-Analyse. Durch den Beschuss mit Primärteilchen (in diesem Fall  $\text{Kr}^+$ -Ionen) wird die Probe oberflächlich zerstäubt und die Sekundärteilchen (Atome oder Moleküle, neutralisiert oder ionisiert) emittiert; dieser Prozess wird auch als *Sputtern* bezeichnet. Die herausgelösten Neutralteilchen werden im Niederdruckplasma nachionisiert und mittels eines Massenspektrometers detektiert und nach ihrem Masse- und Ladungsverhältnis identifiziert. Um Aufladungen auf der Probe zu verhindern, wurde im Hochfrequenzmodus (HFM) gearbeitet, d. h. eine an der Probe anliegende Beschleunigungsspannung ( $U_0 = -500 \text{ V}$ ) wird als Rechteckschwingung ein- und ausgeschaltet mit der Frequenz  $f = 800 \text{ kHz}$ . Weitere Details findet man in [Amb96, Sch95, Hue98].

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Pulver vor dem Einbringen in den Probenhalter in einer Indiumfolie gepresst und anschließend auf einer Kupferplatte fixiert. Bei der SNMS-Methode werden die Intensitäten der Signale jedes Elementes in Abhängigkeit von der Sputterzeit gemessen. Eine einfache Methode der Tiefenskalierung ist das Multiplizieren der Zeitachse mit einer konstanten Sputterrate, die u. a. von der Dichte der gemessenen Proben abhängt (bei großer Dichte wird das Sputtern langsamer, d.h. die Sputterrate niedriger). Durch das Vermessen des Sputterkraters mit einem Profilometer lässt sich die Sputterrate wie folgt berechnen:

$$\text{Sputterrate} = \frac{\text{Sputterkratertiefe}}{\text{Sputterzeit}} \quad (2.1)$$

Das Ausmessen der Kratertiefe war in den untersuchten Pulverpresslingen nicht möglich. Aus diesem Grund wurde von einer Quantifizierung der Tiefenachse abgesehen. Für die fluoridischen Proben wurde die Sputterrate von  $0,35 \pm 0,05 \text{ nm/s}$  für Gläser aus dem  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-YF}_3\text{-AlF}_3$  System nach Hueber [Hue98] eingesetzt.

## 2.4 Chemische Analyse - Photometrie

Als Photometrie bezeichnet man die Konzentrationsbestimmung einer Substanz in wässriger Lösung, indem gemessen wird, wie sie die Intensität elektromagnetischer Strahlung schwächt. Der Begriff Photometrie ist auf den UV/VIS-Bereich (ca. 200 - 900 nm Wellenlänge) beschränkt.

Die Methode beruht im Wesentlichen auf einer gezielten Farbreaktion der Stoffe

und deren quantitativer Auswertung durch Kalibrierung mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes:

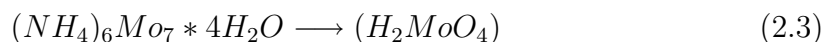
$$\lg \frac{I_0}{I} = E = \varepsilon cd \quad (2.2)$$

wobei  $I_0$  die auf die Probe einfallende Lichtintensität ist und  $I$  die nach Durchqueren der Schichtdicke  $d$  der Probe (Küvette) noch vorhandene Lichtintensität. Die Größe  $c$  ist die Konzentration der absorbierenden Teilchen in der Flüssigkeit. Das Verhältnis  $\frac{I}{I_0}$  bezeichnet man als Durchlässigkeit oder Transmission  $T$ . Den negativen dekadischen Logarithmus der Transmission nennt man *Extinktion* (Auslöschung)  $E$  und  $\varepsilon$  ist der Extinktionskoeffizient. Den Anteil an Streulicht, Reflektion und Küvettenabsorption korrigiert man durch Vergleichsmessung mit einer Küvette, die nur Lösungsmittel enthält. Das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt nur in verdünnten Lösungen exakt, da die Brechzahl des Mediums konzentrationsabhängig ist.

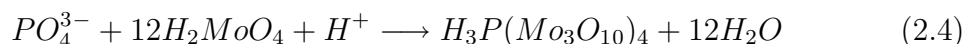
Bei der Methode wird die Eigenfärbung der Probe oder die Färbung der Probe durch Zugabe geeigneter Nachweisreagenzien gemessen.

In dieser Arbeit wurden mittels Photometrie Phosphor- und Borkonzentrationen gemessen.

Die Bestimmung der Konzentration von Phosphor ist in Anlehnung an DIN 38 405 Teil 11 durchgeführt worden. Das Verfahren beruht auf der Reaktion der Orthophosphat-Ionen in stark schwefelsaurer Lösung mit den als Reagenzien zugesetzten Molybdat- und Antimonionen. Bei  $\text{pH} < 1$  entsteht aus Ammoniumheptamolybdat Isopolymolybdänsäure:



Diese reagiert mit Phosphationen zur Heteropolysäure Phosphormolybdänsäure (schwach gelbe Färbung):



Deren Reduktion mit Ascorbinsäure führt zu dem stark gefärbten Molybdänblau-Komplex  $(\text{H}_7\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4)$ . Die Messung der Extinktion dieses Komplexes (bei  $\lambda = 880 \text{ nm}$ ) ergibt die Konzentrationsbestimmung des vorhandenen Phosphats [Gar06].

Die Borkonzentration wurde nach DIN 38 405 Teil 17 bestimmt. Die Methode basiert auf einem Verfahren mittels Azomethin-H (ein Kondensationsprodukt der 4-Amino-5-Hydroxynaphtalin-2,7-Disulfonsäure und des Salicylaldehyds), diese ergibt mit Borat-Ionen in einer gepufferten Lösung einen gelben Farbstoff. Azomethin-H

(s. Abb. 2.2) bildet bei pH 7,3 nach einem Chelatangriff über die beiden Phenolgruppen einen zyklischen Diester mit der Borsäure in der Probe aus. Die Extinktion von entstehendem Reaktionsprodukt wird bei einer Wellenlänge von 414 nm gemessen.

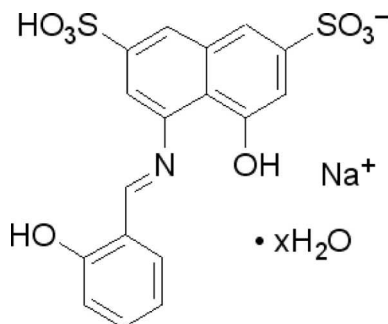


Abbildung 2.2: Azomethin-H.

Die Phosphor- und Borkonzentrationen wurden aus Kalibrationskurven gewonnen, die durch Verdünnen der Stammlösungen nach den beschriebenen DIN Norm-Vorschriften erstellt wurden.

Für die photometrische Analyse wurden entsprechende Proben mit  $\text{HNO}_3$  (1M, 50 ml/g Probe, 1 Stunde) gewaschen, um die Beschichtung abzulösen. Der Phosphor- und Borgehalt wurde dann in dieser Lösung bestimmt.

Die Messungen wurden mit einem Photometer der Fa. Milton Roy, Ivyland, USA, des Typs Spectronic 301 gemessen. Den Anteil an Streulicht, Reflexion und Küvettenabsorption wurden durch Vergleichsmessung mit einer Blindprobe (bidestilliertes Wasser mit entsprechenden Reagenzien) korrigiert.

## 2.5 Zetapotenzial-Messung

Für die Charakterisierung des oberflächenchemischen Verhaltens der beschichteten und unbeschichteten Materialien in wässriger Dispersion wurde die Bestimmung der Oberflächenladung durch Messung des Zetapotenzials  $\zeta$  durchgeführt.

### 2.5.1 Theoretische Grundlagen

Partikel in wässriger Suspension können entweder durch Dissoziation und Desorption ionisierbarer Spezies in Wasser oder durch Adsorption von Ionen aus der Lösung aufgeladen werden. Der Oberflächenladung bzw. dem Potenzial an der Teilchenoberfläche entspricht das sogenannte Nernst-Potenzial  $\Psi_0$ ; es wird immer



durch entgegengesetzt geladene Ionen (Gegenionen) in der Nähe der Oberfläche kompensiert. Die Oberflächenladung und die Gegenionen in der Lösung bilden die elektrische Doppelschicht (ED). Diese Schicht ist aus der *Stern*-Schicht und der diffusen Schicht aufgebaut. Die *Stern*-Schicht besteht aus hydratisierten, fest an der Partikeloberfläche fixierten Gegenionen. Die Ionen, die in der Partikel-Umgebung beweglich sind und der Diffusion unterliegen, werden als diffuse Schicht bezeichnet. In der Abb. 2.3 sind das Stern-Modell der ED am Beispiel eines positiv geladenen Partikels in wässrigem Medium und der Potenzialabfall als Funktion des Abstandes von der Phasengrenze dargestellt. Das elektrische Potenzial nimmt mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche exponentiell ab, da die Konzentration an Gegenionen in der Nähe der Partikeloberfläche höher ist als in größerer Entfernung.  $\Psi_\delta$  entspricht dem mittleren Potenzial in der *Stern*-Schicht.

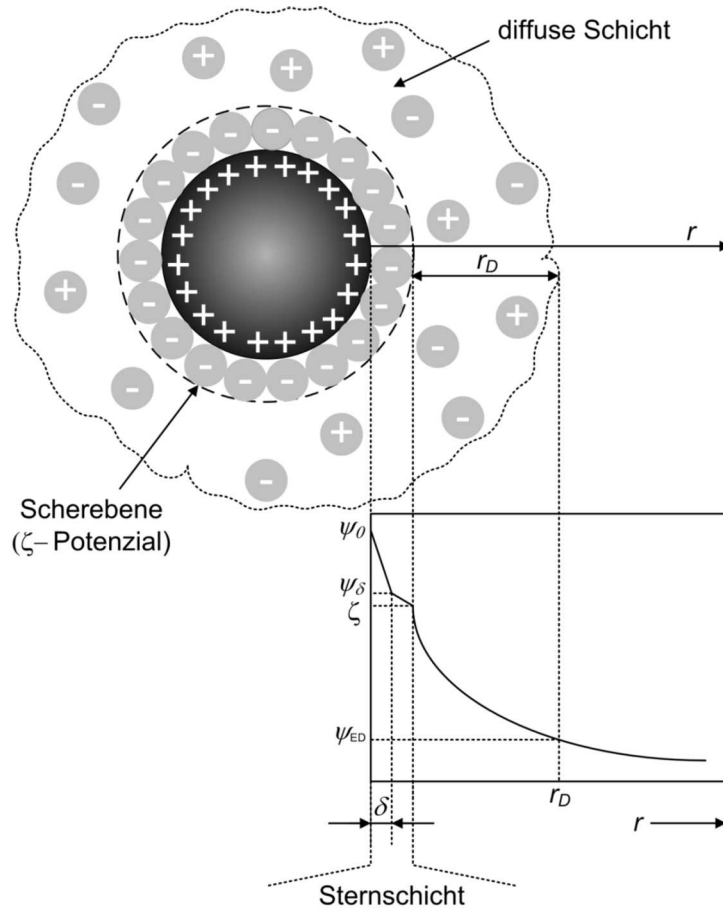


Abbildung 2.3: Stern-Modell der elektrischen Doppelschicht und der Potenzialabfall als Funktion des Abstandes von der Phasengrenze (Erklärung im Text).

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften disperser Partikel benutzt man in der Praxis meist nicht das Potenzial der diffusen ED ( $\Psi_{ED}$ ) sondern das Zetapotenzial [Hid93]. Es entspricht dem Potenzial, das sich bei der Bewegung des Partikels in der Suspension an der Gleitebene ausbildet. Der Abstand der Gleitebene von der Partikeloberfläche bestimmt die Höhe des Zetapotenzials. In den meisten Fällen wird angenommen, dass die Scherebene unmittelbar hinter der Sternschicht liegt, d.h.  $\Psi_\delta = \zeta$  [Dö02, Mal03, Hid93].

Der entscheidende Faktor, der das Zetapotenzial beeinflusst, ist der pH-Wert. Die Gesamtladung der Partikel ändert sich mit dem pH-Wert des Dispersionsmediums und dem daraus resultierenden Dissoziationsgrad. Bei Zugabe von  $\text{OH}^-$ -Ionen werden Protonen aus der Oberfläche abgespalten, was zu einer negativ geladenen Partikeloberfläche führt. Dagegen werden Protonen in saurem Medium auf die Oberfläche gebracht und die Partikeloberfläche wird dadurch positiv geladen. Wenn sich die positiven und negativen Ladungen ausgleichen, dann wird der Punkt als PZC (*Point of Zero Charge*) bezeichnet.

In dieser Arbeit wurden zwei Methoden zur Bestimmung des Zetapotenzials eingesetzt: die elektroakustische Messung, so genannte ESA-Messung (*Electroacoustic Sonic Amplitude*), und die Laser-Lichtstreu-Elektrophorese.

### 2.5.2 Elektroakustische Messung (ESA-Messung)

Bei der elektroakustischen Messung (ESA-Messung) werden die geladenen Partikel in wässriger Suspension durch das Anlegen eines hochfrequenten Wechselfeldes in Schwingung versetzt. Diese Oszillationsbewegung führt zu einer entsprechenden Druckwelle in der Flüssigkeit, die eine akustische Welle erzeugt. Mit einem Piezoelement wird die mechanische Welle detektiert und das ESA-Signal gewonnen. Die Amplitude des ESA-Signals ist ein Maß für die Oberflächenladung der Partikel. Das ESA-Signal weist gegen das anregende elektrische Feld eine Phasenverschiebung auf, die durch Trägheit der Partikel verursacht wird. Dadurch lässt sich die Partikelgröße ermitteln.

Die fundamentale Größe zur Interpretation des Effektes ist die dynamische Mobilität  $\mu_d$  der Partikel, die aus der bekannten elektrophoretischen Mobilität  $\mu_e$  durch eine Trägheitskorrektur  $G(q)$  bestimmt werden kann:

$$\mu_d = \mu_e G(q); q = \frac{\omega a^2}{\nu} \quad (2.5)$$

wobei  $\omega$  die Kreisfrequenz des anregenden Wechselfeldes ist,  $a$  der Radius der Partikel und  $\nu$  die kinematische Viskosität der Suspension ( $\eta/\rho$ ). Die Gleichung gilt, wenn

die Dicke der elektrischen Doppelschicht klein ist gegenüber dem Partikeldurchmesser, sowie bei nicht zu hohen Konzentrationen (einige Vol-%)[Bre01].

Zwischen der dynamischen elektrophoretischen Mobilität und dem ESA-Signal besteht folgender Zusammenhang:

$$ESA(\omega) = P_w/E_z = c_v \Delta \rho G_f \phi \mu_d(\omega) \quad (2.6)$$

wobei  $P_w$  die Druckamplitude der akustischen Welle ist,  $E_z$  die Amplitude des elektrischen Wechselfeldes,  $c_v$  die Schallgeschwindigkeit in der Suspension,  $\Delta \rho$  die Dichtedifferenz Partikel-Dispergiermedium,  $G_f$  der Geometriefaktor,  $\phi$  der Volumenanteil,  $\mu_d$  die dynamische elektrische Mobilität,  $\omega$  die Kreisfrequenz.

Aus der dynamischen elektrophoretischen Mobilität kann mit der Smoluchowski-Beziehung ( $\mu_e = \epsilon \zeta / \eta$ ) das Zetapotenzial bestimmt werden, wobei die Berechnung nach dem ESA-Verfahren die Berücksichtigung der Partikelträgheit verlangt ( $G(\alpha)$ ):

$$\zeta = \frac{\mu_d \eta}{\epsilon_z \epsilon_0} G(\alpha)^{-1} = \frac{ESA(\omega) \eta}{\epsilon_z \epsilon_0 \phi \Delta \rho c} G(\alpha)^{-1} \quad (2.7)$$

wobei  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante ist,  $\epsilon_z$  die Dielektrizitätskonstante der Suspension,  $\eta$  die dynamische Viskosität des Dispergiermediums,  $G(\alpha)$  der Trägheitsterm (abhängig von Teilchenradius, Partikelgröße, Teilchendichte sowie Dichte und Viskosität des Dispergiermediums) [Hid93]. Ausführliche Informationen sind in [Mat93] zu finden.

Die zu untersuchenden Proben wurden mit bidestilliertem Wasser vermisch (1-2 % w/w Suspensionen) und für 5 - 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Diese wurden dann beim Rühren mit verdünnten NaOH- bzw. HCl-Lösungen titriert und gleichzeitig vermessen. Die Messdaten wurden mit dem MATEC ESA-System Gerät (Matec Instrument Companies, Inc., Northborough, USA) an der FH Münster im Labor für Physikalische Chemie aufgenommen. Zur Kontrolle der Signalwerte des Gerätes wurde vor jeder Messung eine Kalibration mit 10 % kolloidaler Silicalösung-Ludox TM 50 der Fa. DuPont, U.S. (Zetapotenzial der 10 % Ludox-Lösung beträgt -38 mV), durchgeführt.

### 2.5.3 Laser-Lichtstreu-Elektrophorese

In einigen Fällen wurden die Zetapotenzial-Messungen an wässrigen Suspensionen mittels Laser-Lichtstreu-Elektrophorese (Zeta-Nanosizer ZEN3600 der Fa. Malvern Instruments, England) am Institut für Verfahrenstechnik der TU Clausthal durchgeführt. Dieses Verfahren kombiniert die folgenden Messtechniken: die Elektrophorese und die Laser-Doppler-Velocimetry-LDV (auch als Laser Doppler Anemometrie-

LDA bezeichnet). Die Elektrophorese ist neben der Elektroosmose, dem Sedimentationspotenzial und dem Strömungspotenzial eine der elektrokinetischen Methoden, die zur Bestimmung elektrokinetischer Potenziale dient.

Bei der Elektrophorese werden nach dem Anlegen eines elektrischen Gleichfeldes an die Messsuspension, die in der Suspension befindlichen geladenen Partikel zu den entgegengesetzt geladenen Elektroden bewegt. Aus der Bewegungsgeschwindigkeit der Partikel lässt sich die Oberflächenladung als Funktion der elektrischen Feldstärke bestimmen. Das Zetapotenzial wird aus der elektrophoretischen Mobilität der Partikel nach der Henry-Gleichung berechnet:

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon\zeta f(K_a)}{3\eta} \quad (2.8)$$

wobei  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante ist und  $f(K_a)$  die von der Partikelgröße abhängige Henry-Funktion (für Partikel größer als  $0,2 \mu\text{m}$   $f(K_a) = 1,5$ ; kleinere 1.0) [Mal03]. Die Messung der elektrophoretischen Mobilität erfolgt mittels Laser-Doppler-Velocimetry. Die Partikel in der Messsuspension passieren einen Laserstrahl und streuen dabei Licht. Aufgrund des Dopplereffektes unterscheiden sich die Frequenzen des gestreuten Lichtes von denen des ursprünglichen Laserstrahls. Die Größe dieser Frequenzverschiebung hängt von der Wanderungsgeschwindigkeit ab.

Beim Zeta-Nanosizer ZEN3600 wird der von einem Helium-Neon-Laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) erzeugte Strahl durch einen Strahlteiler in zwei kohärente Strahlen aufgeteilt, die durch einen Spiegel in der Messzelle zum Schnitt gebracht werden. Das Schnittvolumen der beiden Strahlen ist das Messvolumen [Mal03, Wil03].

Auch hier wurden vor der Messung die Proben in Wasser 5 Minuten im Ultraschallbad vorbehandelt. Da aber bei dem Gerät kein Titrationsapparat zur Verfügung stand, wurden vorher die pH-Werte der Suspensionen mit den entsprechenden Pufferlösungen eingestellt. Diese wurden dann mit einer Spritze in die Messzelle eingeführt. Am Zeta-Nanosizer ZEN3600 ist keine Kalibrierung nötig.

## 2.6 Lumineszenz-Messungen

Die optischen Eigenschaften der beschichteten Leuchtstoffe wurden durch die Emissions-, Anregungs- und Reflexionsmessungen charakterisiert. Um die Untersuchungen der  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ -Übergänge der Selten-Erd-Fluoride im VUV-Bereich durchzuführen, wurde zum Teil mit intensiver Synchrotronstrahlung gearbeitet.

### 2.6.1 Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung entsteht, wenn geladene energiereiche Teilchen (z.B. Elektronen  $e^-$ , Positronen  $e^+$ ) durch Ablenkmagnete von Teilchenbeschleunigern oder in speziellen Magnetstrukturen (Wiggler und Undulatoren) beschleunigt werden. Die Synchrotronstrahlung ist scharf gebündelt, polarisiert und besitzt ein kontinuierliches Spektrum hoher Intensität, das vom Infraroten über das sichtbare Licht bis hin zur harten Röntgenstrahlung reicht. Außerdem wird die Strahlung des Beschleunigers in sehr kurzen Pulsen geliefert, wobei dessen Pulsfrequenz und Pulsdauer genau einstellbar sind. Diese besonderen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung, die mit herkömmlichen Strahlungsquellen nicht zu erreichen sind, bringen für eine Vielzahl von Experimenten (elektronische Eigenschaften von Verbindungen, Anordnung der Atome in Materie) entscheidende Vorteile [DESa].

### 2.6.2 Beamline

Die VUV-spektroskopischen Messdaten für diese Arbeit wurden am SUPERLUMI-Messplatz am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) durchgeführt. Dieser Messplatz existiert seit 1981 am HASYLAB und ist an der Beamline I des Speicherrings DORIS III mit besonderer Zeitstruktur angeschlossen.

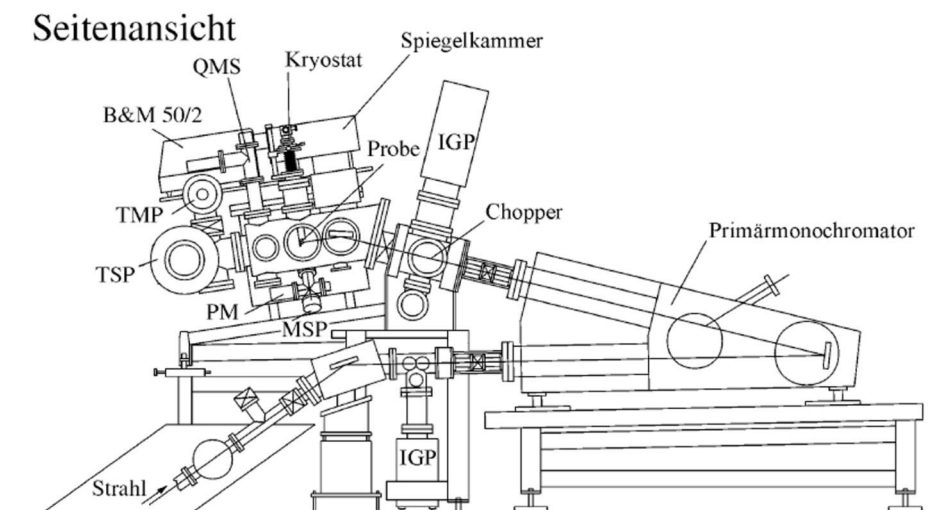


Abbildung 2.4: Das Experiment SUPERLUMI. MSP: Micro-Sphere Plate, PM: Photomultiplier, IGP: Ionengetterpumpe, TMP: Turbomolekularpumpe, TSP: Titansublimationspumpe, QMS: Quadrupol-Massenspektrometer, BM 50/2: Monochromator [Ste00a].

Bei Injektion eines einzigen Teilchenpaketes (*Single Bunch Mode*) ergibt sich eine Periode von 964 ns bei einer Pulsbreite von 130 ps. Im Normalbetrieb mit fünf Paketen beträgt der zeitliche Abstand 192 ns. Der komplexe SUPERLUMI-Messplatz bietet ideale Bedingungen für spektral- und zeitaufgelöste Lumineszenzuntersuchungen im VUV-Bereich mit Synchrotronstrahlung. Der Einsatz von Ultrahochvakuumtechnik (UHV  $10^{-9}$  bis  $10^{-10}$  mbar) ermöglicht die fensterlose Anbindung an die Synchrotronstrahlung des DORIS III-Speicherrings. Durch Verbindung der Ultrahochvakuum-Kammer mit einem Helium-Verdampfer-Kryostaten können am SUPERLUMI Tieftemperaturmessungen bis zu 4 K gemacht werden. Für die selektive Anregung der Probe wird monochromatisierte Synchrotronstrahlung im Wellenlängenbereich von 30 bis 300 nm verwendet. Das Lumineszenzlicht lässt sich in verschiedenen sekundären Monochromatoren spektral zerlegen. Ein motorisierter Umlenkspiegel ermöglicht dabei die Auswahl von zwei Ausgängen, so dass die Detektion entweder mit einem konventionellen Photomultiplier (PMT) oder einer CCD-Kamera erfolgen kann [DESb, Bec98].

In der Abb. 2.4 ist ein schematischer Aufbau des SUPERLUMI-Messplatzes dargestellt. Unter dem Einfluss der Synchrotronstrahlung kommt es zu photochemischen Reaktionen des Restgases mit den Aluminium- und  $\text{MgF}_2$ -bedampften Gittern des Primärmonochromators. Dies führt zur Bildung einer bräunlichen Kohlenstoffschicht auf der Gitteroberseite, so dass sich die Gittercharakteristik (Verringerung der Reflektivität) im Laufe der Zeit ändert. Aufgrund dessen ist es notwendig, dass zu jeder Messzeit die aktuellen Gitterspektren für die Korrektur der Messdaten aufgenommen werden. Für die Kalibrierung wird ein Anregungsspektrum der 420 nm-Emission eines Natriumsalicylats aufgenommen, da es eine konstante Quantenausbeute unabhängig von der Anregungsenergie aufweist [Tru04].

Ausführliche Informationen über den optischen Aufbau des SUPERLUMI-Messplatzes und der Messelektronik sind in [Tru04, Bec98, Gmi00, Vie03] zu finden.

### 2.6.3 Emissionsmessungen

Mit Emissionsspektren, auch Lumineszenzspektren genannt, misst man die von der Probe emittierte Lumineszenzintensität als Funktion der Emissionswellenlänge. Die Anregung bleibt während der Messungen bei einer konstanten Wellenlänge. Das ausgesandte Licht stammt von bereits relaxierten oder sich in der Relaxation befindlichen, angeregten Zuständen. Emissionsspektren liefern Informationen über die strahlenden Zerfallskanäle der Probe.

Im Vergleich mit den Messungen am SUPERLUMI-Messplatz wurden auch Emissi-

onsspektren an der FH Münster aufgenommen. Es wurde ein aus Acton Research-Komponenten (Acton Research Corporation, Acton, USA) konfiguriertes Gerät mit konventioneller Strahlungsquelle (Deuteriumlampe) benutzt.

## 2.6.4 Anregungsmessungen

Bei Anregungsspektren wird die Intensität eines Emissionsbandes in Abhängigkeit von der Photonenenergie des anregenden Lichts gemessen. Der Sekundärmonochromator wird dabei auf die entsprechende Wellenlänge der Emission fest eingestellt. Man erhält mit dem Anregungsspektrum ein Abbild der Anregungskanäle der Probe.

## 2.6.5 Reflexionsmessungen

Bei Reflexionsspektren wird die Intensität des an der Probe reflektierten Lichts in Abhängigkeit von der Photonenenergie des Lichts gemessen. Die Aufnahme von Reflexionsspektren am SUPERLUMI-Messplatz erfolgt simultan zur Messung der Anregungsspektren. Die zu untersuchenden Proben werden so justiert, dass das von ihrer Oberfläche spekulär reflektierte Licht auf ein mit Natriumsalicylat beschichtetes Fenster trifft. Das Natriumsalicylat dient hier als Wellenlängenschieber. Das Lumineszenzlicht des Natriumsalicylat wird unter einem Winkel von  $35^\circ$  zum einfallenden, anregenden Strahl zeit- und wellenlängenintegral aufgenommen [Gmi00, Ste00a, Neg03].

Mit Hilfe der Reflexionsmessung wurde die Eignung der verschiedenen Phosphat-Modifikationen als VUV-transparente Schutzbeschichtung der Fluoride untersucht. Dazu wurde die Absorption von gemessenen Materialien durch die Kubelka-Munk-Funktion aus dem Reflexionsspektrum berechnet:

$$\frac{\alpha}{S} = F = \frac{(1 - R_\infty)^2}{(2 * R_\infty)} \quad (2.9)$$

wobei  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient ist,  $S$  dem Streukoeffizient und  $R_\infty$  der gemessenen diffusen Reflexion aus halbunendlicher Schicht entspricht.

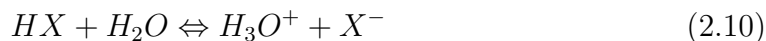
Die gemörserten Proben wurden vor der Messung mittels Ethanol auf die Kupferplättchen des Kryostats aufgebracht und anschließend in der Vakuumkammer getrocknet.

## 2.7 Säure-Base-Titration

Zur Bestimmung der Anzahl von sauren Gruppen an der Oberfläche des beschichteten und unbeschichteten Fluorids wurde die Säure-Base-Titration durchgeführt. Mit Hilfe dieser Methode können auch Aussagen bezüglich der Beschichtungsqualität gemacht werden.

Im Allgemeinen bezeichnet man als eine Säure-Base-Titration eine analytische Methode, die die Stoffmengenkonzentration in  $\text{mol/L}$  in einer Säure bzw. Base unbekannter Konzentration bestimmt. Bei der Säure-Base-Titration ist gewöhnlich die Umsetzung von gelösten Stoffen in Wasser gemeint, die der Säure-Base-Definition nach Brønsted entsprechen (Säuren sind die Protonendonatoren und Basen die Protonenakzeptoren). Eine in Wasser gelöste starke Säure oder Base ergibt in einer verdünnten Lösung den pH-Wert direkt aus deren Stoffmenge, da sie jeweils der Stoffmenge an Hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  bzw. Hydroxyl  $\text{OH}^-$  entspricht.

Löst man eine schwache Säure oder Base, dann stellt sich durch partiell ablaufende Protolyse ein Hydrolysegleichgewicht ein:



das durch Anwenden des Massenwirkungsgesetzes zu einer Gleichgewichtskonstanten führt:

$$K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{X}^-)}{a(\text{HX})a(\text{H}_2\text{O})} \quad (2.11)$$

Die Lage des Äquivalenzpunktes (auch Neutralpunkt genannt) jeder Säure-Base-Titration ist bestimmt durch die vorliegenden und verwendeten Säure-Base-Paare, d.h. ihre Konzentrationen und die Säure-Basenkonstanten. In jedem Titrations-schritt stellt sich schnell ein Gleichgewichts-pH ein, der der Messung zugrunde liegt. Dieser pH-Wert lässt sich messen und unter Berücksichtigung der zugrundeliegenden Gleichgewichte berechnen. Um den Äquivalenzpunkt der Säure-Base-Titration festzustellen, gibt es die Möglichkeit einer Titration mit Indikator und mit pH-Elektrode. Bei der Titration mit Indikator bringt die Feststellung des Umschlagpunktes des Indikators eine große Ungenauigkeit mit sich. Die Titration mit pH-Elektrode dagegen ergibt ein eindeutiges Ergebniss.

Die Titration wurde mit 1 bzw. 2 % w/w Suspensionen von  $\text{YF}_3$ -Materialien in  $\text{CO}_2$ -freiem bidestilliertem Wasser durchgeführt. Als Titranden wurden 0,01 bzw. 0,1 M NaOH und 0,1 M HCl eingesetzt. Bei der Titration wurde unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet, um kein  $\text{CO}_2$  in die Lösung hineindiffundieren zu lassen.

In dieser Arbeit wurde die Säure-Base-Titration mit pH-Elektrode mittels pH-Meter des Typs 766 mit der pH-Elektrode SE 100 der Fa. Knick, Berlin, durchgeführt.



## 2.8 Degradierungstests

Voraussetzung für die Anwendungsfähigkeit der potenziellen Mehr-Photonen-Emitter sind sowohl die Homogenität und gute chemische Stabilität der Beschichtung als auch die Beständigkeit gegenüber hochenergetischer Strahlung.

Zur Beurteilung der Schutzwirkung der Beschichtung wurden bei der Fa. Osram (München) Testlampen (Basis: dielektrisch behinderte Entladung, s. 1.3.1) aus den präparierten Materialien hergestellt und Langzeittests unter realistischen VUV-Entladungsbedingungen durchgeführt. Dafür wurde ein Dauerteststand aufgebaut, in dem die Lampen so eingebaut sind, dass der Stand direkt an ein Spektrometer angekoppelt ist. Die bestrahlten Materialien wurden nach dem Testen zusätzlich spektroskopisch analysiert.

## 3 Experimenteller Teil

Für die Beschichtung der fluoridischen Leuchtstoffe wurde als Modellsubstrat  $\text{YF}_3$  ausgewählt (s. Abschnitt 1.5). Es wurden auch Experimente mit dem funktionsfähigen fluoridischen Leuchstoff  $\text{YF}_3\text{:Pr}$  durchgeführt. Neben diesen Materialien wurden die Beschichtungsverfahren auch mit dem kommerziellen Ein-Photonen-Emitter  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$ -(BAM) erprobt.

Als geeignete Beschichtungsmaterialien wurden Phosphate, Borate und deren Mischungen eingesetzt (s. Abschnitt 1.6 und 1.7).

### 3.1 Reinigung des $\text{YF}_3$

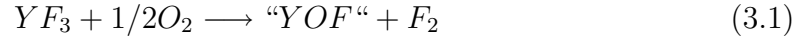
Das Modell-Substrat- $\text{YF}_3$  wurde vor den Beschichtungsversuchen mit 0,5 M  $\text{HCl}$  (Merck) gereinigt, um die nach längerer Lagerung unter Umgebungsbedingungen unvermeidliche oberflächige Oxid-Schicht abzulösen. Der Waschvorgang wurde in einem Teflonkolben bei Raumtemperatur über 3 Stunden durchgeführt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Pulver mehrmals mit Ethanol im Ultraschallbad gewaschen und anschließend bei 80 °C im Vakuum getrocknet. In diesem Zustand mit freigelegter fluoridischer Oberfläche wurden die Teilchen dann in Bedeckungsexperimenten eingesetzt. Das Pulver wurde zwischen den Arbeitsschritten in einem Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  aufbewahrt.

### 3.2 Bestimmung der Prozesstemperatur für Beschichtungsexperimente

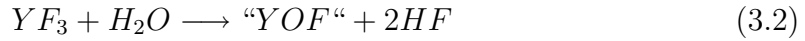
Als Erstes wurde untersucht, wie schnell eine gereinigte  $\text{YF}_3$ -Oberfläche durch Temperprozesse unter Sauerstoff-Atmosphäre wieder Sauerstoff aufnimmt, da die meisten Verfahren zur Oberflächenbelegung einen Tempersschritt vorsehen, um die Schichten zu trocknen und zu verdichten bzw. zu kristallisieren. Dazu wurden die gereinigten Fluorid-Pulver in einem Röhrenofen mit reinem, fließendem Sauerstoff jeweils bei 600 °C, 900 °C und 1000 °C erhitzt und danach auf Oberflächenladung und pH-

Abhängigkeit mit der ESA-Methode (s. Abschnitt 2.5.2) untersucht.

Während der Oxidation des  $YF_3$  kommt es zur Bildung von Oxyfluorid, was sich wie folgt darstellen lässt:



bzw. bei Anwesenheit von Feuchtigkeit:



Die folgende Abbildung (3.1) verdeutlicht, dass unterhalb von 600 °C keine nennenswerte Reoxidation erfolgt. Es ist zu sehen, dass die frisch präparierte fluoridische

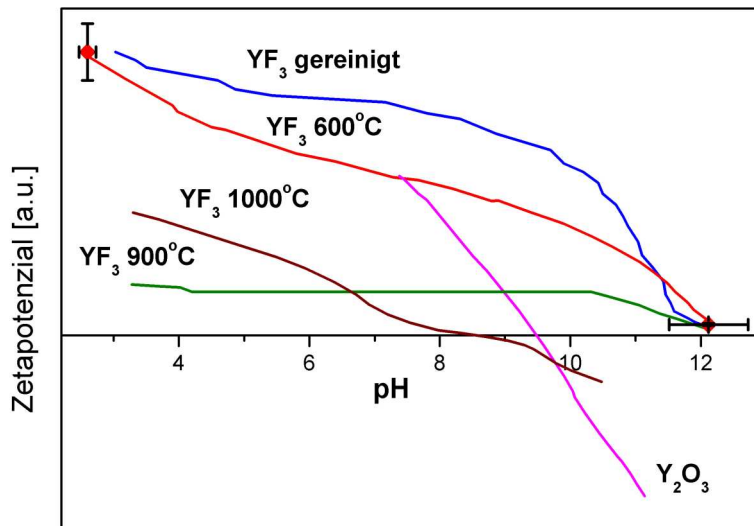


Abbildung 3.1: Oberflächencharakteristik mittels Zetapotenzial-Messung (ESA) von gereinigtem  $YF_3$  und in Sauerstoff-Atmosphäre erhitztem  $YF_3$  bei verschiedenen Temperaturen. Exemplarisch sind Fehlerbalken am Beginn und am Ende der Messung für die bei 600 °C getemperte Probe eingezeichnet. Der Fehler beträgt für alle Kurven 5 % für den pH-Wert und 10 % für das Zetapotenzial.

Oberfläche des  $YF_3$  unterhalb von  $pH = 12$  (isoelektrischer Punkt) positiv geladen ist und sich damit deutlich von oxidischen Strukturen unterscheidet (isoelektrischer Punkt von  $Y_2O_3$  etwa bei  $pH = 9,4$ ). Bei höheren Behandlungstemperaturen verschiebt sich der isoelektrische Punkt sukzessive zu kleineren pH-Werten. Die im

folgenden Unterkapitel besprochene Behandlungen der Oberfläche beschränken sich vor diesem Hintergrund auf Verfahren, die eine Wärmebehandlung bei Temperaturen bis zu 500 °C vorsehen. Eine Reoxidation kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

### 3.3 Chemikalien

In Tab. 3.1 sind die zur Synthese der Beschichtung benutzten Chemikalien aufgeführt.

Tabelle 3.1: Chemikalien für die Beschichtungsexperimente

Name	Formel	Molmasse [g/mol]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Liefer- firma	Rein- heit
Phosphorsäure (85%)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98,00	1,71	Merck	reinst
Borsäure	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61,83	1,44	Merck	zur An.
Natriummetaphosphat (98-102%)	NaPO <sub>3</sub>	101,96	1,058	Riedel de Haen	reinst
Aluminiumlactat (98%)	Al(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	294,19	0,895	Fluka	reinst
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	0,790	Fluka	tech.
Isopropanol ≥ 95%	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	60,10	0,785	Aldrich	ACS
Aluminium(sec)butoxid	Al(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	246,32	0,96	Fluka	tech.
Trimethylborat	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> BO <sub>3</sub>	103,91	0,915	Merck	zur An.
Salzsäure 1M	HCl	36,46	1,02	Fluka	zur An.
Acetessigsäure- ethylester	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	130,14	1,03	Merck	zur Syn.

### 3.4 Berechnung des Beschichtungsansatzes

Die Abschätzung der Partikelgrößen von YF<sub>3</sub> zur Bestimmung der zu beschichtenden Oberfläche wurde mittels REM und BET-Messung durchgeführt.

Abb. 3.2 zeigt ein elektronenmikroskopisches Bild des kommerziellen Pulvers. Wie in dieser Abbildung zu erkennen ist, können keine eindeutigen Aussagen bezüglich der Partikelgröße gemacht werden. Außerdem liegt das Pulver stark agglomeriert vor, so dass eine Beschichtung von Einzelteilchen nur schwer möglich ist. Aufgrund dessen wurde das YF<sub>3</sub> thermisch behandelt, um die formlosen Agglomerate zu Kristallen

umzuformen. Die Rekristallisation fand bei 900 °C unter schützender Atmosphäre (Argon) statt. In der Abb. 3.3 ist exemplarisch das elektronenmikroskopische Bild des rekristallisierten  $\text{YF}_3$ -Pulvers zu sehen. Aus dieser Abbildung wurde dann die

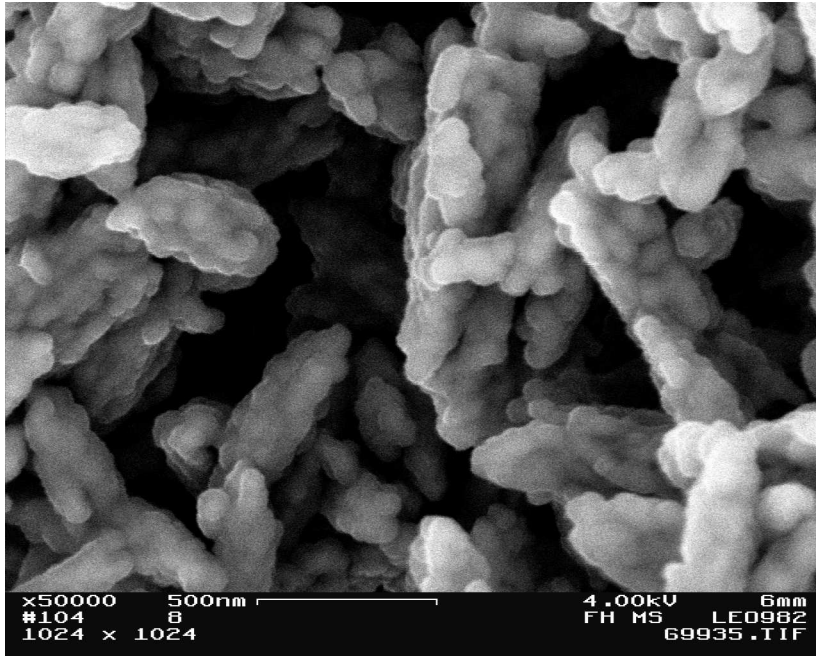


Abbildung 3.2: REM-Aufnahme des thermisch unbehandelten  $\text{YF}_3$ .

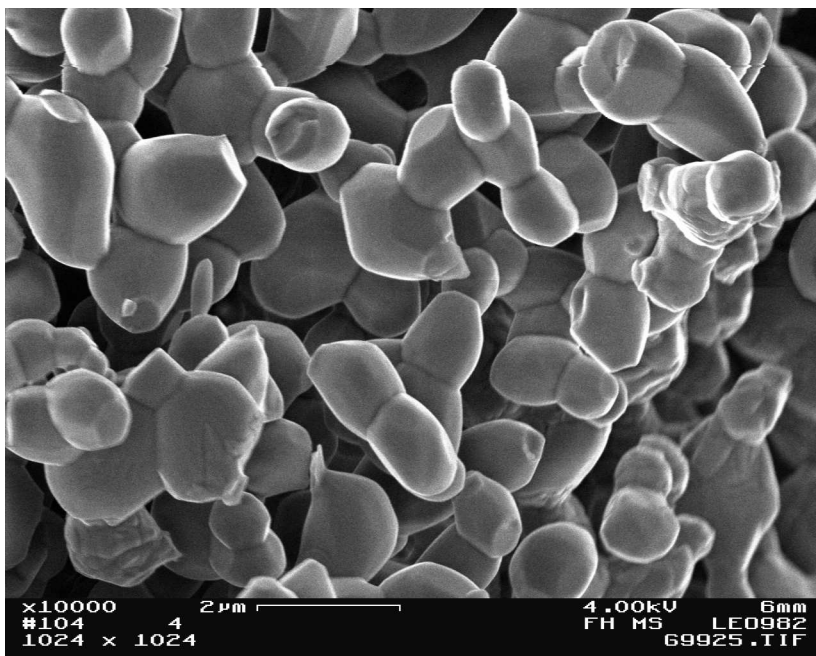


Abbildung 3.3: REM-Aufnahme des bei 900 °C rekristallisierten  $\text{YF}_3$  (unter Argon-Atmosphäre).

Partikelgröße zur Bestimmung der zu beschichtenden Oberfläche abgeschätzt; der mittlere Durchmesser beträgt etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Die ersten Beschichtungsexperimente wurden mit so rekristallisierten  $\text{YF}_3$ -Partikeln durchgeführt. Da aber während der Untersuchung der Oberflächencharakteristik mit der elektroakustischen ESA-Methode Probleme mit der Stabilität der Suspension (Sedimentation) auftraten und somit nicht reproduzierbare Ergebnisse vorlagen, wurden die Beschichtungsexperimente auch mit feinem, thermisch unbehandeltem Pulver durchgeführt.

Dazu wurde die spezifische Oberfläche des unbehandelten  $\text{YF}_3$  am MPI für Kohlenforschung in Mülheim bestimmt. Die BET-Oberfläche wurde aus den Stickstoffadsorptionsdaten des relativen Druckbereiches von 0.04 - 0.2 berechnet und betrug für das unbehandelte  $\text{YF}_3$   $A = 9,1\text{ m}^2/\text{g}$  [Alt03]. Zur Stickstoffisothermenmessung wurde das ASAP 2010 Gerät der Fa. Micromeritics, Norcross, U.S. eingesetzt.

Abb. 3.4 zeigt die schematische Darstellung zur vereinfachten Berechnung des Beschichtungsansatzes.

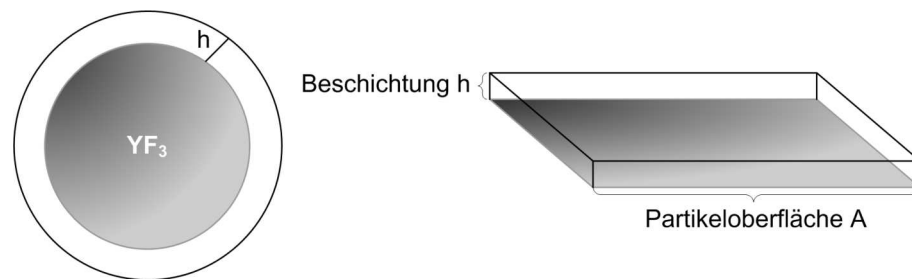


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung zur Berechnung des Beschichtungsansatzes.

Aus den Beziehungen  $V(\text{Volumen}) = m(\text{Masse})/\rho(\text{Dichte})$  und  $V = Ah$  wurde die Menge des Beschichtungsmaterials wie folgt berechnet:

$$m = A\rho h \quad (3.3)$$

wobei  $A$  die spezifische Oberfläche des  $\text{YF}_3$  ist,  $\rho$  der Beschichtungsdichte und  $h$  der Beschichtungshöhe entsprechen. Bei den Berechnungen wurde angenommen, dass die Partikel kugelförmig sind und die Beschichtung dicht und homogen ist.

## 3.5 Beschichtungsverfahren

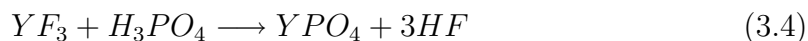
Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Verfahren zur Beschichtung von fluoridischen Leuchtstoffen basierend auf Oberflächenreaktionen, spezieller Sol-Gel-Chemie und CVD-artigen Verfahren entwickelt. Da sowohl vergleichsweise stabile

Fluoride wie  $YF_3$  als auch hygroskopische Verbindungen ( $LiGdF_4$ ) in potenziellen Xenon-Excimerentladungslampen angewendet werden sollten, wurden sowohl Verfahren in Wasser als auch in nichtwässrigen Lösungen realisiert. Um mit nahezu wasser- und sauerstofffreien Fluoriden arbeiten zu können, wurde eine Ofenanlage mit kontrollierter Gasatmosphäre aufgebaut, die einen gasdichten Einsatz besitzt, sowie mit entsprechender Gasver- und -entsorgung ausgerüstet ist. Dazu wurde ein Rohofen der Fa. Gero GmbH Co.KG (Neuhausen), des Typs RES-M 230/3 und ein Gasflussregler der Fa. Analyt-MTC GmbH (Mülheim) eingesetzt. Das Sintern der Proben fand in Korundtiegel statt.

### 3.5.1 Oberflächenreaktion

#### 3.5.1.1 Phosphatbeschichtung

Die Umwandlung der Fluorid-Oberfläche des  $YF_3$  in Phosphatschichten gelang im einfachsten Fall durch Behandlung der Pulver mit ortho-Phosphorsäurelösungen. Die Oberflächenreaktion fand bei Raumtemperatur in gerührter Suspension statt. Dafür wurde zu 3 g des Substrats 20 ml der Säure zugegeben. Die typische Reaktionszeit war 3 Stunden. Das Pulver wurde nach der Separation durch Abzentrifugierung mehrmals mit Ethanol gewaschen und dann bei 120 °C im Vakuum getrocknet. Schließlich wurde noch 1 h bei 400 °C in Luft getempert. Die folgenden ortho-Phosphorsäure-Konzentrationen wurden eingesetzt: 0,2 M, 0,4 M, 0,8 M, 1,2 M, 1,6 M, 2,4 M, 3,2 M und 4 M. Die Reaktion des Modellsubstrates  $YF_3$  zum Phosphat kann wie folgt dargestellt werden:

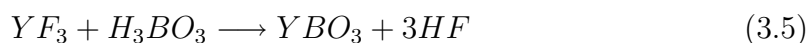


Die aus den eingesetzten Stoffmengen berechnete Dicke der Phosphatschicht sollte im Bereich vom etwa 10 bis 110 nm liegen.

#### 3.5.1.2 Boratbeschichtung

Das nasschemische Verfahren für die Boratbeschichtung basiert auf der Auskristallisierung aus einer übersättigten Borsäurelösung. Dafür wurden 55 g Borsäure in einem Liter destilliertem Wasser erhitzt und gelöst. Zu 250 ml dieser Lösung wurden dann zusätzlich 2 g Borsäure und 3 g des Substrates zugegeben. Die Präparation wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren durchgeführt. Um die optimalen Präparationsbedingungen zu finden, wurde das Produkt nach der Separation durch Zentrifugierung geteilt und jeweils in separaten Ansätzen bei 300 °C,

400 °C und 500 °C für 2 Stunden erhitzt. Der Überschuss von Borsäure nach der Umwandlung in Yttriumborat wurde mit Wasser entfernt. Anschließend wurde das beschichtete Pulver bei 120 °C im Vakuum (1 Stunde) getrocknet. Die dabei zu Grunde liegende Reaktion zu Yttriumborat ist:



### 3.5.1.3 Gemischte Phosphat-/Boratbeschichtung

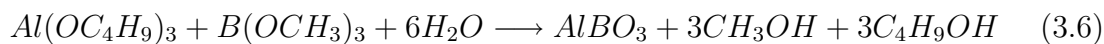
Neben der Herstellung reiner Phosphat- und Boratbedeckungen wurden auch gemischte, nasschemisch hergestellte Phosphat-/Boratbeschichtungen präpariert. Zunächst wurde das  $YF_3$  wie oben beschrieben (s. 3.5.1.1) mit Phosphat beschichtet und bei 400 °C (2 Stunden, Luft) getempert, dann mit Borat (s. 3.5.1.2) dem beschriebenen Prozess entsprechend beschichtet. Auch hier folgte ein abschließender Tempersschritt bei 400 °C (2 Stunden, Luft).

## 3.5.2 Sol-Gel-Verfahren

Bei Nutzung niedrig schmelzender Glaszusammensetzungen können die Vorläufer auf kolloidchemischem Wege angebracht werden, um dann thermisch zu dichten Hüllen weiterverarbeitet zu werden. Zum Sol-Gel-Verfahren wurden verschiedene Prekursorssysteme erprobt, die zumindest in ihren Grundzügen in der Literatur bereits beschrieben sind [Zha03, Chi94, Chr95, Hel04]. Als erfolgreich für die Aluminiumboratbeschichtung erwiesen sich als Prekursorssysteme Aluminium(sec)butoxid und Trimethylborat und für die Aluminiumphosphatbeschichtung Aluminiumlactat und Natriummetaphosphat. Die eingesetzten Prozesse laufen hinreichend langsam ab (langsame Hydrolyse), so dass zunächst die Prekursoren vermischt werden können, bevor das Substratmaterial zugegeben wird.

### 3.5.2.1 Aluminiumboratbeschichtung

Die Aluminiumboratbeschichtung wurde in nichtwässrigem Medium durchgeführt. Für die Synthese wurde das (wasserhaltige) Lösungsmittel Isopropanol ( $H_2O \leq 0,2\%$ ) eingesetzt, in dem Aluminium(sec)butoxid und Trimethylborat gelöst werden können. Die Synthese basiert auf folgender Reaktion:



Um das hydrolyseempfindliche Aluminium(sec)butoxid durch Komplexbildung mit organischen Verbindungen zu stabilisieren, wurde Acetessigsäureester (AcEss) im molaren Verhältnis 1:1  $Al(OBu)_3$ :AcEss zugesetzt. Zunächst wurden 4,92 g (0,02 mol)



Aluminium(sec)butoxid und 2,60 g (0,02 mol) Acetessigethylester eingewogen und mit Isopropanol bis auf 20 g aufgefüllt. Diese Lösung hat eine leichte, gelbliche Färbung. Für die Boratlösung wurde 2,06 g (0,02 mol) Trimethylborat eingewogen und auf 20 g mit Isopropanol aufgefüllt. Zu den Prekursorlösungen wurde das Substrat (3 g) nach dem Vermischen zugegeben und weiter gerührt. Die Reaktion wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur weitergeführt. Nach der Separation durch Zentrifugierung wurde das Pulver mehrmals mit Ethanol gewaschen und bei 100 °C (1 Stunde) im Vakuum getrocknet. Um die optimalen Präparationsbedingungen zu finden, erfolgte anschließend die Temperung des beschichteten Materials für 2 Stunden, jeweils in separaten Ansätzen bei 300 °C, 400 °C und 500 °C. Die Produkte, die mit diesem Verfahren beschichtet wurden, hatten eine unerwünschte gelbe Färbung. Daher wurde ein zusätzliches Schocktempern durchgeführt, um die organischen Reste zu entfernen. Dafür wurden die Proben direkt in den auf 900 °C erhitzten Ofen eingebracht und für 10 Minuten in Luft getempert. Dieses Vorgehen führte zu den erwünschten weißen Produkten.

Tab. 3.2 stellt die Mengen an Prekursorlösungen dar, die nach Gl. 3.3 berechnet wurden, um die entsprechende Beschichtungsdicke zu erzeugen. Die Dichte von  $\text{AlBO}_3$  wurde nach [Bor03] angenommen und beträgt  $2,64 \text{ g/cm}^3$ . Zur Berechnung der Menge an Prekursorlösungen wurde die spezifische Oberfläche des  $\text{YF}_3$  als  $9,1 \text{ m}^2/\text{g}$  angenommen (s. Abschnitt 3.6).

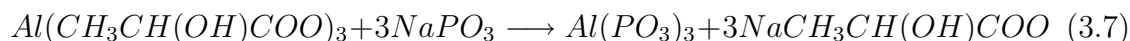
Tabelle 3.2: Prekursorlösungen berechnet für  $\text{AlBO}_3$ -Beschichtung von 1 g  $\text{YF}_3$ .

Schichtdicke h [nm]	Aluminium(sec)butoxid Prekursorlösung	Trimethylborat Prekursorlösung
5	1,4 g ( $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol)	1,4 g ( $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol)
10	2,8 g ( $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol)	2,8 g ( $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol)
20	5,6 g ( $5,6 \cdot 10^{-3}$ mol)	5,6 g ( $5,6 \cdot 10^{-3}$ mol)
30	8,4 g ( $8,4 \cdot 10^{-3}$ mol)	8,4 g ( $8,4 \cdot 10^{-3}$ mol)

### 3.5.2.2 Aluminiumphosphatbeschichtung

Die Aluminiumphosphatbeschichtung mittels Sol-Gel-Verfahren wurde nach Zhang et al. durchgeführt [Zha03]. Die Autoren beschreiben das Natriumalumophosphatglas-System mit einer Zusammensetzung von  $43,8\text{Na}_2\text{O} \cdot 12,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 43,8\text{P}_2\text{O}_5$  (mol %). Die Synthese fand in wässrigem Medium bei Raumtemperatur in Luft statt. Basierend auf der folgenden Reaktion wurden die

stöchiometrischen Mengen an Prekursorlösungen berechnet:



Die Phosphatlösung wurde mit einem kleinen Überschuss an Natriummetaphosphat im molaren Verhältnis Al:P 1:3,5 vorbereitet. Dazu wurde 1,785 g (0,0175 mol)  $NaPO_3$  in 20 g destilliertem Wasser gelöst. Für die Herstellung der Aluminiumlösung wurden 1,47 g (0,005 mol) Aluminiumlactat und 1,25 g 1M Salzsäure in 10 g destilliertem Wasser gelöst und anschließend auf 20 g Gesamtmasse mit Wasser aufgefüllt. Diese Prekursorlösungen sind über viele Wochen stabil, wenn sie in verschlossenen Flaschen gelagert werden. Nach dem Zusammenfügen der salzsäuren Aluminiumlactat- und Natriummetaphosphatlösung erhält man eine klare Lösung für die Beschichtungsversuche. Zu dem Sol wurde dann das  $YF_3$  (3 g) unter Rühren zugegeben. Die Reaktion dauerte 3 Stunden. Danach wurde das Pulver mittels Zentrifugierung abgetrennt und mehrmals im Ultraschallbad mit Wasser und anschließend mit Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen bei 100 °C (1 Stunde) im Vakuum wurde dann das Produkt geteilt und, um optimale Bedeckungsbedingungen zu erproben, für 2 Stunden jeweils in separaten Ansätzen bei 300 °C, 400 °C und 500 °C (Luft) zur Konsolidierung getempert.

In Tab. 3.3 sind die Zusammensetzungen der verwendeten Prekursorlösungen nach Gl. 3.3 berechnet und für die entsprechende Schichtdicke dargestellt. Als Dichte wurde der Wert von 2,55 g/cm<sup>3</sup> angenommen [Maz85], der dem Glassystem 42,8 Na<sub>2</sub>O · 14,3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 42,8 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mol %) entspricht.

Tabelle 3.3: Prekursorlösungen berechnet für  $Al(PO_3)_3$ -Beschichtung von 1 g  $YF_3$ . Die Berechnung wurde gemacht mit der Annahme der spezifischen Oberfläche des Substrates  $A=9,1 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Schichtdicke h [nm]	Aluminiumlactat Prekursorlösung	Natriummetaphosphat Prekursorlösung
5	4,544 g ( $1,136 \cdot 10^{-3}$ mol)	4,544 g ( $3,976 \cdot 10^{-3}$ mol)
10	9,088 g ( $2,272 \cdot 10^{-3}$ mol)	9,088 g ( $7,952 \cdot 10^{-3}$ mol)
20	18,176 g ( $4,546 \cdot 10^{-3}$ mol)	18,176 g ( $1,590 \cdot 10^{-2}$ mol)
30	27,264 g ( $6,816 \cdot 10^{-3}$ mol)	27,264 g ( $2,385 \cdot 10^{-2}$ mol)

### 3.5.2.3 Gemischte Aluminiumphosphat-/ Aluminiumboratbeschichtung

Für die gemischte Aluminiumphosphat-/Aluminiumboratbeschichtung wurde eine Kombination aus den beschriebenen Synthesen verwendet (s. 3.5.2.1, 3.5.2.2).

Es wurden auch gemischte Beschichtungen für das Sol-Gel-Verfahren mit den nasschemischen Methoden kombiniert. Dazu wurden auf die  $\text{YBO}_3$ - und  $\text{YPO}_4$ -beschichteten  $\text{YF}_3$ -Proben, die durch Oberflächenreaktion präpariert wurden, Sol-Gel-Beschichtungen aufgebracht. Aufgrund der Reaktionen in saurem Medium (Reaktion mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) ist eine sequenzielle gemischte Beschichtung in diesem Fall zweifelhaft, weil es vermutlich zum Abwaschen der Aluminiumborat- und Aluminiumphosphatschichten kommt.

### 3.5.3 CVD-Verfahren

Um in der ersten Koordinationssphäre der Seltenerdionen im Leuchtstoff die nötige Wasserfreiheit zu gewährleisten, wurde auch eine CVD-artige Behandlung durchgeführt. Mit diesem Ansatz wurde die Boratbeschichtung erprobt. Der schematische Aufbau des Experimentes ist in Abb. 3.5 dargestellt.

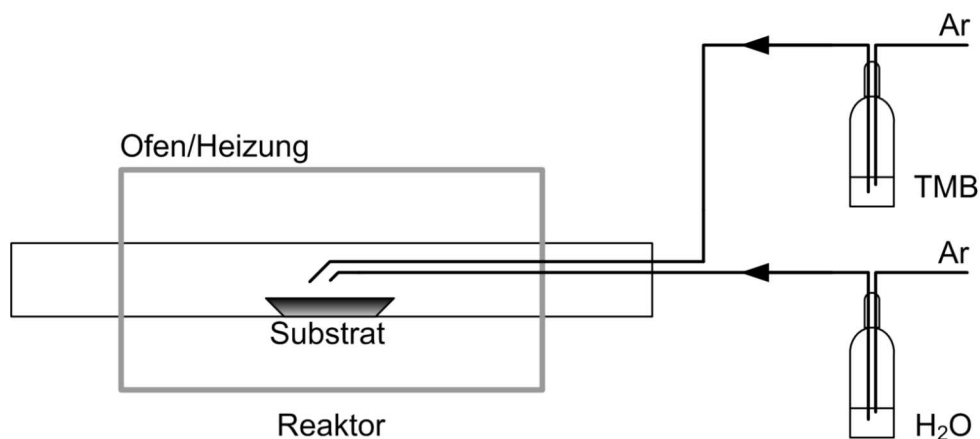
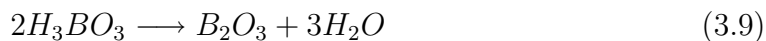
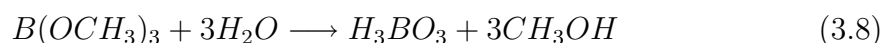


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des CVD-Experimentes.

Als Prekursorsystem wurden Trimethylborat und Wasser eingesetzt, als Trägergas wurde Argon verwendet. Die Startmaterialien wurden nach dem Erhitzen auf  $75\text{ }^\circ\text{C}$  (oberhalb des Siedepunktes  $67 - 69\text{ }^\circ\text{C}$  von TMB) im Ölbad in den Reaktor transportiert, wo die Reaktion stattfand. Gasfluss und Temperatur der Substrate wurden variiert. Folgende Gasflüsse wurden eingestellt:  $10, 25$  und  $50\text{ cm}^3/\text{min}$ . Die Temperatur im Reaktor betrug  $300\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Der Ablauf der Reaktionen kann wie folgt dargestellt werden:



Das Trimethylborat reagiert nach dem Vermischen mit Wasser im Reaktor zu Borsäure und Methanol. Die Borsäure kann dann Wasser abspalten und so entsteht an der Substratoberfläche  $B_2O_3$ . Unter Temperatureinfluss kann auch eine Reaktion zu  $YBO_3$  stattfinden. Die Reaktionszeit betrug jeweils 30 Minuten, 1 Stunde und 2 Stunden. Die beschichteten Proben wurden mittels photochemischer Analyse (Boranalyse) charakterisiert, wobei lediglich Spuren (nahe an der Nachweisgrenze) von Bor detektiert wurden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Abscheidegeschwindigkeit unter allen getesteten Bedingungen so gering war, dass ein technischer Einsatz unwahrscheinlich erscheint. Aus diesem Grund wurden diese Experimente nicht weiter verfolgt.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die spezifische Oberfläche des Modellsubstrates ( $\text{YF}_3$ ) wurde mit zwei Methoden bestimmt (s. Abschnitt 3.4). Sie konnte nicht eindeutig bestimmt werden, da die Daten aus REM-Bildern und aus BET-Messungen stark unterschiedlich ausfielen. Die aus diesen Verfahren jeweils bestimmten Werte sind daher als Extremwerte für die Berechnung der Schichtdicke anzusehen:

- mittlerer Partikelradius  $r = 1 \mu\text{m} \Rightarrow A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$  (nach REM-Methode),
- spezifische Oberfläche  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$  (nach BET-Messung).

Zwischen diesen Grenzwerten ist der wahre Wert der Schichtdicke anzusiedeln. Der Einfluss der Größenverteilung wurde deshalb überhaupt nicht berücksichtigt.

### 4.1 Oxidische Beschichtung

#### 4.1.1 Phosphatbeschichtung durch Oberflächenreaktion

Nach der Identifizierung von Phosphaten und modifizierten Phosphaten (s. Abschnitt 3.3) als erfolgversprechende Beschichtungsmaterialien wurden Experimente zur Bedeckung von  $\text{YF}_3$  (als Testsubstrat) durch Oberflächenreaktion mit ortho-Phosphorsäurelösungen durchgeführt (s. 3.5.1.1). Alle Produkte wurden zunächst durch chemische Analyse auf Phosphor untersucht. Dazu wurden beschichtete Proben mit 1 M  $\text{HNO}_3$  gelöst und der Phosphorgehalt der Lösung mit der im Kap. 2.4 beschriebenen Molybdänblau-Methode photometrisch bestimmt.

In der Tab. 4.1 und 4.2 ist der gemessene Phosphorgehalt (in mol/g  $\text{YF}_3$ ) für die verschiedenen ortho-Phosphorsäure-Konzentrationen und die daraus berechnete Schichtdicke dargestellt. Diese wurde nach Gl. 3.3 ( $h = m/A\rho$ ) berechnet. Bei jeder Säurekonzentration, außer dem Versuch mit konzentrierter ortho-Phosphorsäure wurden zwischen 3 - 8 individuelle Experimente durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Messung zu verifizieren. Alle Beschichtungsverfahren (bis auf das Experiment mit konzentrierter Säure) wurden 3 Stunden lang durchgeführt und nach dem Trocknen ( $120^\circ\text{C}$ ) mit dem Tempern bei  $400^\circ\text{C}$  abgeschlossen. Der Versuch

Tabelle 4.1: Phosphor-Analyse für phosphatbeschichtetes  $\text{YF}_3$  mittels Molybdänblau-Methode. Die Schichtdicke wurde mit den beiden Annahmen berechnet (s. Einleitung Kap. 4).

$\text{H}_3\text{PO}_4$ Konz. [mol/l]	P [mol/g $\text{YF}_3$ ]	Schichtdicke h A = 0,75 m <sup>2</sup> /g [nm]	Schichtdicke h A = 9,1 m <sup>2</sup> /g [nm]
0,2	$3,6 \cdot 10^{-5}$	1,9	0,1
	$12 \cdot 10^{-5}$	5,2	0,4
	$5,3 \cdot 10^{-5}$	2,7	0,2
	$4,4 \cdot 10^{-5}$	2,3	0,2
	$7,5 \cdot 10^{-5}$	3,8	0,3
	$12 \cdot 10^{-5}$	6,2	0,5
0,4	$7,9 \cdot 10^{-5}$	4,0	0,3
	$13 \cdot 10^{-5}$	6,5	0,5
	$22 \cdot 10^{-5}$	11	0,9
	$3,7 \cdot 10^{-5}$	1,9	0,1
	$4,7 \cdot 10^{-5}$	2,4	0,2
	$6,4 \cdot 10^{-5}$	3,3	0,3
	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,7	0,1
	$2,7 \cdot 10^{-5}$	1,4	0,1
0,8	$7,9 \cdot 10^{-5}$	4,1	0,3
	$10 \cdot 10^{-5}$	5,3	0,4
	$2,7 \cdot 10^{-5}$	1,3	0,1
	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,9	0,1
	$6,5 \cdot 10^{-5}$	3,3	0,3
	$5,2 \cdot 10^{-5}$	2,6	0,2
	$18 \cdot 10^{-5}$	9,1	0,7
	$44 \cdot 10^{-5}$	23	1,9
1,2	$44 \cdot 10^{-5}$	22	1,8
	$14 \cdot 10^{-5}$	7,3	0,6
	$4,7 \cdot 10^{-5}$	2,7	0,2
	$7,5 \cdot 10^{-5}$	3,8	0,3
	$3,6 \cdot 10^{-5}$	1,8	0,1
	$13 \cdot 10^{-5}$	6,5	0,5
	$19 \cdot 10^{-5}$	9,7	0,8

Tabelle 4.2: Phosphor-Analyse für phosphatbeschichtetes  $\text{YF}_3$  mittels Molybdänblau-Methode - Fortsetzung von Tab. 4.1.

$\text{H}_3\text{PO}_4$ Konz. [mol/l]	P [mol/g $\text{YF}_3$ ]	Schichtdicke h $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ [nm]	Schichtdicke h $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$ [nm]
1,6	$141 \cdot 10^{-5}$	72	5,9
	$6,0 \cdot 10^{-5}$	3,1	0,2
	$7,3 \cdot 10^{-5}$	3,7	0,4
	$126 \cdot 10^{-5}$	64	5,3
2,4	$74 \cdot 10^{-5}$	38	3,1
	$16 \cdot 10^{-5}$	8,1	0,6
	$6,1 \cdot 10^{-5}$	3,1	0,3
	$5,7 \cdot 10^{-5}$	2,9	0,2
3,2	$4,6 \cdot 10^{-5}$	2,3	0,2
	$14 \cdot 10^{-5}$	6,9	0,6
	$60 \cdot 10^{-5}$	31	2,5
4	$31 \cdot 10^{-5}$	16	1,3
	$15 \cdot 10^{-5}$	7,6	0,6
	$5,5 \cdot 10^{-5}$	2,8	0,2
konz. $\text{H}_3\text{PO}_4$ Rückfluss	$267 \cdot 10^{-5}$	368	30

mit der konzentrierten ortho-Phosphorsäure wurde unter Rückfluss für 12 h durchgeführt.

Aus den Ergebnissen ergab sich, dass die ermittelten mittleren Schichtdicken für die beiden Annahmen ( $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$   $\text{YF}_3$ , s. Einleitung Kap. 4) im Bereich von etwa 0,1 bis 70 nm liegen. Obwohl sich für das Experiment mit der konzentrierten ortho-Phosphorsäure unter Rückfluss die größte Schichtdicke ergab, wurde dieses nicht berücksichtigt, da das Produkt eine unerwünschte dunkelgraue Färbung bekam.

Aus der Phosphoranalyse ist zu erkennen, dass die Werte der Schichtdicke für eine bestimmte Konzentration der ortho-Phosphorsäurelösung stark variieren. Die Ungenauigkeit der Schichtdickenberechnung beruht vor allem auf unterschiedlichen Mengen an Beschichtungsmaterial, die sich innerhalb einer Versuchsreihe auf der Oberfläche des Pulvers abgelagert haben. Trotz der Unsicherheit in der Bestimmung der Pulveroberfläche und der Dichte der Schichten führen diese in der Fehlerfort-



pflanzung nur zu einer Ungenauigkeit von maximal  $\pm 50\%$  für die Schichtdicke (s. Abschnitt 4.3), während die Standardabweichung der einzelnen Beschichtungsversuche in der Größenordnung der Messwerte liegt. Für alle folgenden Beschichtungsverfahren gilt das gleiche. Zum Messfehler tragen die Bestimmung der spezifischen Oberfläche und die Unsicherheit in der Dichte der Schichten bei. Dieser Fehler ist aber immer noch geringer als die Schwankungen von Probe zu Probe. Das Pulver liegt in unterschiedlich stark agglomerierter Form vor, was die Ergebnisse mit einem zusätzlichen Fehler belastet. Die Molybdänblau-Methode zur Bestimmung der Extinktion erwies sich als reproduzierbar (die Standardabweichung beträgt  $\pm 0,6\%$ ). Allerdings kann man aus den Ergebnissen eine Tendenz erkennen, dass mit steigender ortho-Phosphorsäurekonzentration, bis auf 1,6 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , eine scheinbare Erhöhung der Schichtdicke stattfindet.

Da alle Yttriumphosphate sehr schwer löslich (das Löslichkeitsprodukt beträgt  $10^{-24.76}$  nach [Fir91] bzw.  $10^{-25}$  nach [Liu97]) und stabil sind, liegt eine erhebliche thermodynamische Triebkraft für die topotaktische Bildung einer Phosphatschicht vor. Die Schichtdicken in einem solchen Verfahren sollten mit der Behandlungsdauer

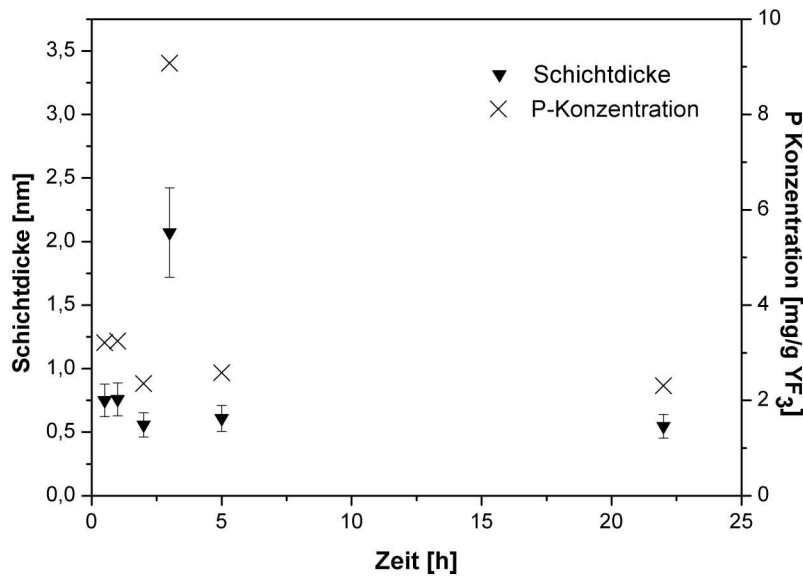


Abbildung 4.1: Schichtdicke und Konzentration des Phosphors versus Reaktionsdauer für 0,8 M ortho-Phosphorsäure beschichtetes  $\text{YF}_3$ . Annahme Partikelradius  $r = 1\ \mu\text{m}$  ( $A = 0,75\ \text{m}^2/\text{g}$ ). Der Fehler für die Konzentration beträgt  $\pm 0,6\%$  und ist damit kleiner als die Symbole in der Abbildung.

proportional zur Wurzel aus der Zeit ansteigen, da nach der Umwandlung der Oberfläche das weitere Wachstum durch die bereits vorliegende Schicht diffusionsbegrenzt ist. Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Schichtdicke von der Reaktionsdauer wurde ein Versuch mit 0,8 M ortho-Phosphorsäure durchgeführt. In der Abb. 4.1 ist die Schichtdicke und gemessene Phosphorkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Schichtdicke wurde unter der Annahme eines Partikelradius  $r = 1 \mu\text{m}$  (d.h.  $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) berechnet. Es ist zu erkennen, dass außer für die Reaktionszeit von 3 Stunden, die anderen Werte vergleichbar sind. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass der Prozess der Oberflächenbedeckung von  $\text{YF}_3$  mit ortho-Phosphorsäure nicht diffusionskontrolliert ist.

Die Anwesenheit von Phosphor, Sauerstoff und Fluor auf den Oberflächen wurde durch XPS-Messungen an den beschichteten Pulvern bestätigt. Die Oberfläche von frisch gereinigtem  $\text{YF}_3$  zeigt ein Y:F-Verhältnis von 1:3,05. Neben den Elementen Yttrium (22,5 at%) und Fluor (68,6 at%) wurden ca. 2,6 at% Sauerstoff sowie ein Rest von 6 - 7 at% an C/O-Kontaminationen gefunden. Die folgenden Abbildungen zeigen die F/O-Korrelation (Abb. 4.2) und die P/O-Korrelation (Abb. 4.3) aus den XPS-Daten, welche aus mehreren mit unterschiedlicher ortho-Phosphorsäurekonzentration präparierten Proben gesammelt wurden. Der bei Phosphat-bedeckten Proben gefundene Anstieg des Sauerstoffpeaks korreliert positiv mit der Anwesenheit einer

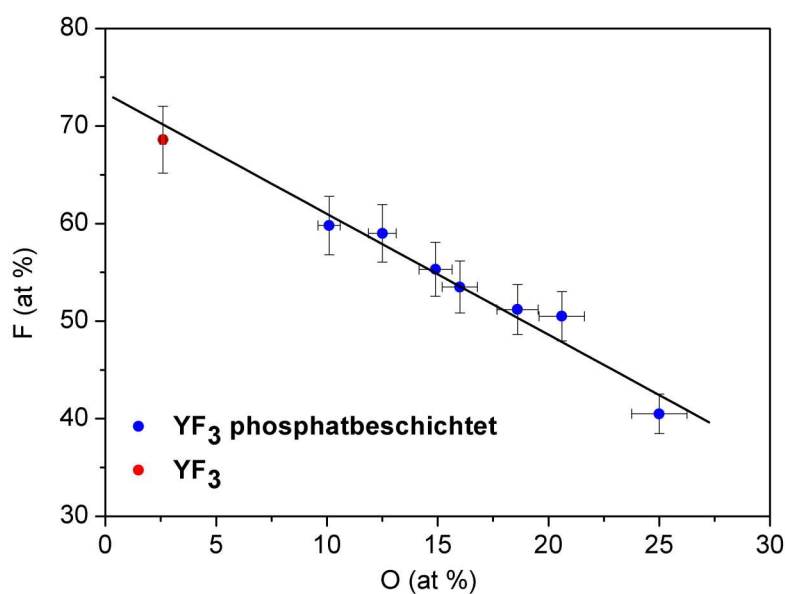


Abbildung 4.2: Fluor- versus Sauerstoff-Korrelation für phosphatbeschichtetes  $\text{YF}_3$  aus den XPS-Daten.

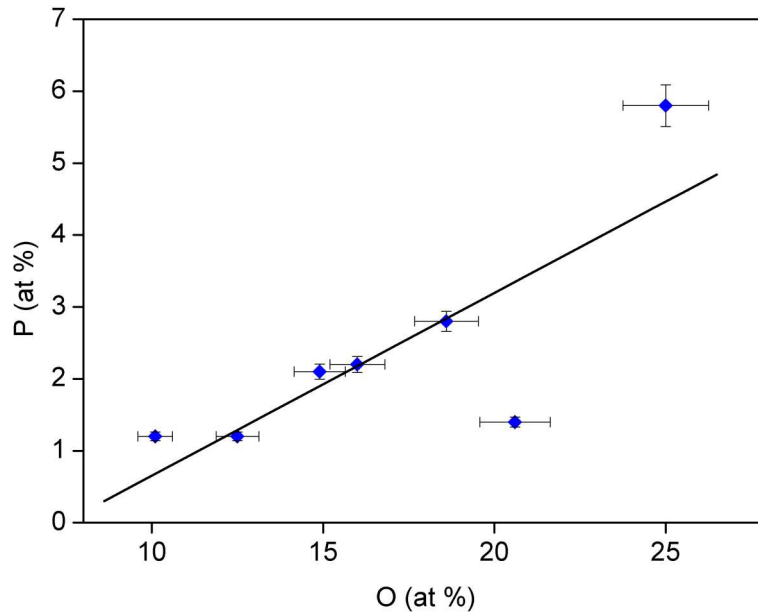


Abbildung 4.3: Phosphor- versus Sauerstoff-Korrelation für phosphatbeschichtetes  $\text{YF}_3$  aus den XPS-Daten.

Phosphatbeschichtung und negativ mit dem Fluor-Signal. Jedoch findet man nach wie vor ein (um ca. 60 % reduziertes) Fluor-Signal. Daraus ergibt sich, dass die Beschichtung entweder sehr dünn oder aber porös ist und daher die Oberfläche nicht vollständig abdeckt. Eine weitere Möglichkeit wäre die Bildung von oberflächlichen Fluorophosphaten. Die Spektren aus den XPS-Messungen sowie die chemische Zusammensetzung und genaue Beschreibung der untersuchten Proben befinden sich im Anhang (s. Abb.: 7.1, 7.2 und Tab. 7.1).

Um Aussagen bezüglich des Zustandes der Phosphatbeschichtung zu machen, wurde die Anzahl an sauren und basischen Gruppen von phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$  mittels Säure-Base-Titration abgeschätzt. Als Erstes wurden die Titrations von destilliertem,  $\text{CO}_2$ -freiem Wasser und  $\text{YF}_3$  in Wasser durchgeführt. In den folgenden Abbildungen ist der pH-Wert gegen das Volumen des Titranden  $\text{NaOH}$  ( $\text{OH}^-$ ), bzw.  $\text{HCl}$  ( $\text{H}^+$ ) für Wasser (Abb. 4.4) und  $\text{YF}_3$  (Abb. 4.5) angegeben. Beim Vergleich der Titrations von Wasser und  $\text{YF}_3$  ist deutlich zu erkennen, dass das  $\text{YF}_3$  die Titration wesentlich beeinflusst. Da die Menge an  $\text{NaOH}$  im Fall des  $\text{YF}_3$  (s. Abb. 4.5 links) größer ist als für Wasser (s. Abb. 4.4 links), lässt sich schließen, dass saure Oberflächengruppen anwesend sind.

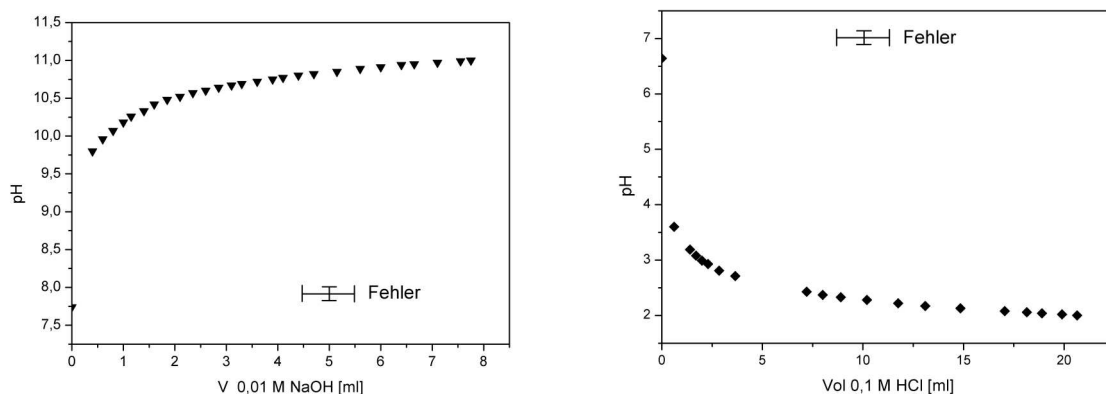


Abbildung 4.4: Säure-Base-Titration von Wasser mit 0,01 M NaOH (links) und mit 0,1 M HCl (rechts).

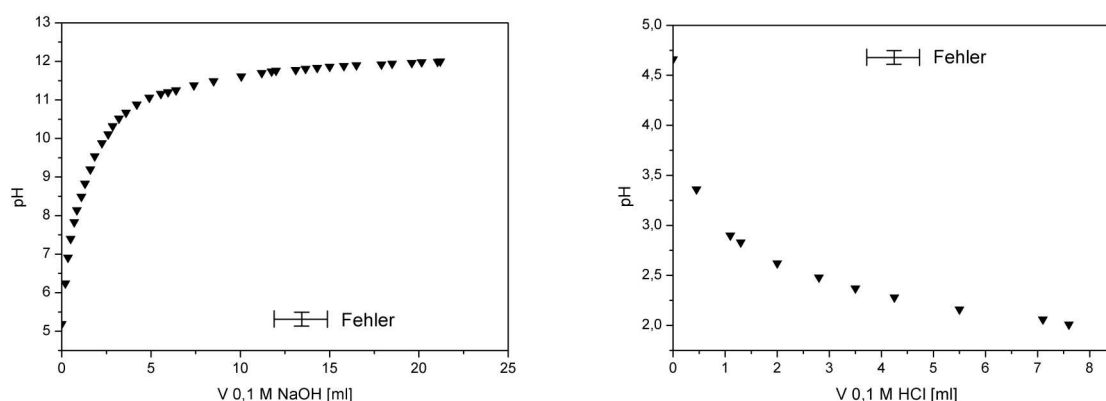


Abbildung 4.5: Säure-Base-Titration von YF<sub>3</sub> in Wasser mit 0,1 M NaOH (links) und mit 0,1 M HCl (rechts).

Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen zur Bestimmung des Zetapotenzials. Um den pH-Wert von 2 (Säure-Titration) zu erreichen, wird im Fall des YF<sub>3</sub> entsprechend eine kleinere Menge an HCl verbraucht (s. Abb. 4.5 rechts) als für Wasser (s. Abb. 4.4 rechts).

Als Nächstes wurde die Säure-Base-Titration des mit 0,4 M und 1,2 M ortho-Phosphorsäure beschichteten YF<sub>3</sub> durchgeführt. Um die Anzahl an basischen und sauren Gruppen (Äquivalenzpunkt) von beschichteten Proben zu bestimmen, wurde für alle Titrationskurven der theoretische pH-Wert berechnet und in den Grafiken als Abhängigkeit des praktischen (experimentellen) vom theoretischen pH-Wert darge-

stellt. Für das phosphatbeschichtete  $\text{YF}_3$  wurden Pulver, die bei 120 °C getrocknet und bei 400 °C getempert wurden, charakterisiert. Somit können Aussagen zum Tempervorgang gemacht werden. Die obigen Abbildungen zeigen die Titration des mit 0,4 M ortho-Phosphorsäure phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , das bei 120 °C getrocknet (Abb. 4.6) und bei 400 °C getempert wurde (Abb. 4.8). In der Abb. 4.6 ist die Anwesenheit der drei Zustände der Phosphate erkennbar (Parallelen zur X-Achse). Diese sind den  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -,  $\text{HPO}_4^{2-}$ - und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Stufen der ortho-Phosphorsäure zuzu-

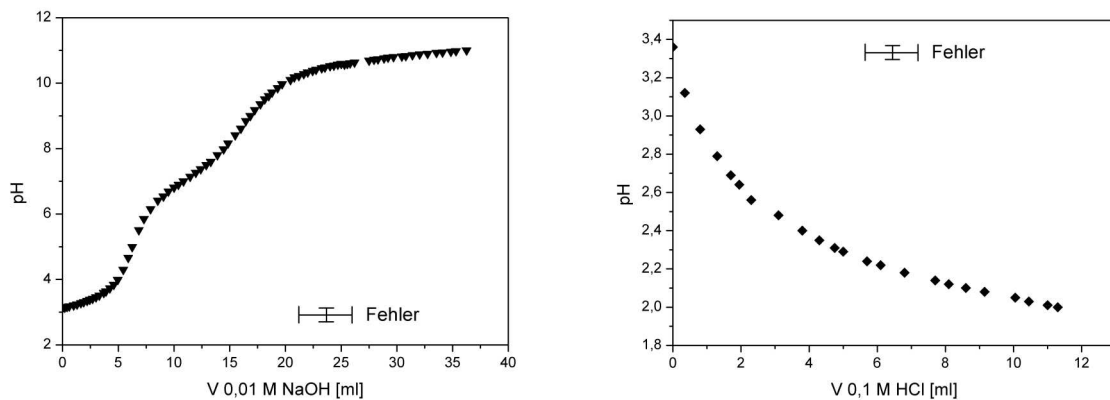


Abbildung 4.6: Säure-Base-Titration von mit 0,4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$  mit 0,01 M NaOH (links) und mit 0,1 M HCl (rechts). Proben getrocknet bei 120 °C.

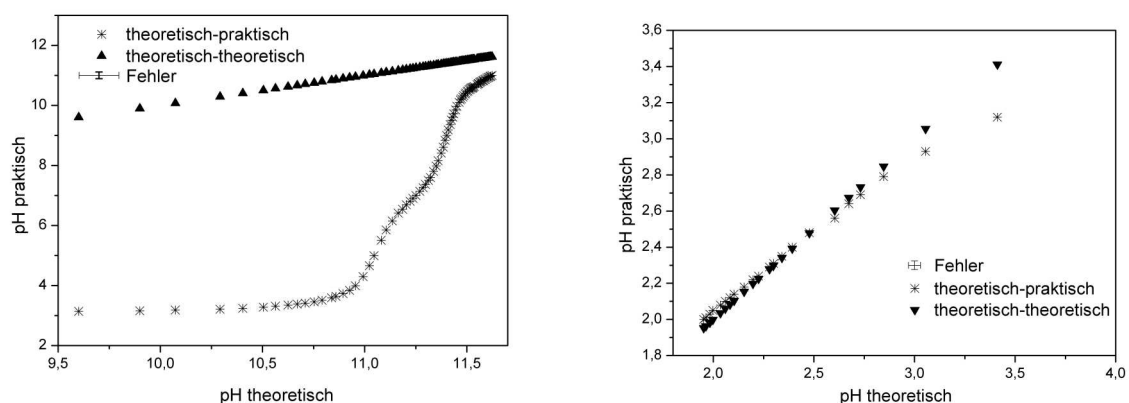


Abbildung 4.7: Praktischer vs. theoretischer pH-Wert von mit 0,4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$  mit 0,01 M NaOH (links) und mit 0,1 M HCl (rechts). Proben getrocknet bei 120 °C.

ordnen. Allerdings ist nicht jeder Zustand deutlich ausgeprägt. Das deutet darauf hin, dass die Beschichtung des bei 120 °C getrockneten Pulvers möglicherweise uneinheitlich und weniger gleichmäßig ist. Dagegen liegt im Fall des  $\text{YF}_3$ , das bei 400 °C getempert wurde (s. Abb. 4.8), nur ein Zustand des Phosphats vor. Das bedeutet, dass der Tempersschritt bei 400 °C erforderlich ist, um eine gleichförmige und auch gleichmäßigere Beschichtung zu erzeugen.

Die Abb. 4.7 zeigt die Ergebnisse der Titration für den praktischen versus theoretischen pH-Wert für das mit 0,4 M ortho-Phosphorsäure beschichtete  $\text{YF}_3$ , das bei 120 °C getrocknet wurde.

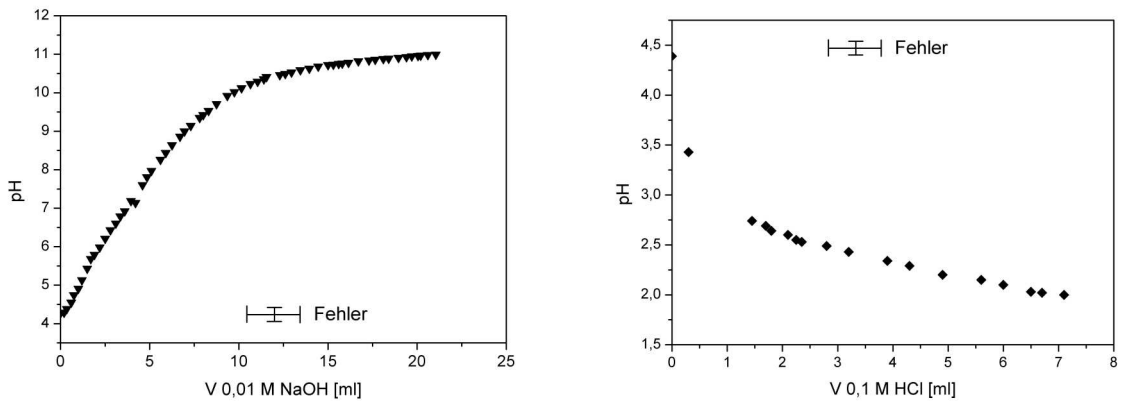


Abbildung 4.8: Säure-Base-Titration von mit 0,4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$  mit 0,01 M NaOH (links) und mit 0,1 M HCl (rechts). Proben getempert bei 400 °C.

Die Berechnung der Anzahl an basischen-Gruppen wird am Beispiel des mit 0,4 M ortho-Phosphorsäure beschichteten  $\text{YF}_3$ , das bei 400 °C getempert wurde, erklärt. Aus dem Diagramm (s. Abb. 4.9) des praktischen versus theoretischen pH-Werts wurde der Wert des praktischen pH-Wertes, der dem Äquivalenzpunkt entspricht, abgelesen. Dieser wurde dann auf die Konzentration von  $\text{OH}^-$ -Ionen wie folgt umgerechnet:

$$C_{(\text{OH}^-)} = 10^{-(p\text{OH})}; p\text{OH} = 14 - p\text{H}_{\text{teor}} \quad (4.1)$$

Aus  $C_{(\text{OH}^-)}$  und dem gesamten Volumen  $V_{\text{ges}}$  (d. h. die Summe der Volumen von Titrand und Volumen der Probe, die dem Äquivalenzpunkt entsprechen) wurde dann die Anzahl an basischen Gruppen bestimmt:

$$n_{(\text{OH}^-)} = V_{\text{ges}} * C_{(\text{OH}^-)} \quad (4.2)$$

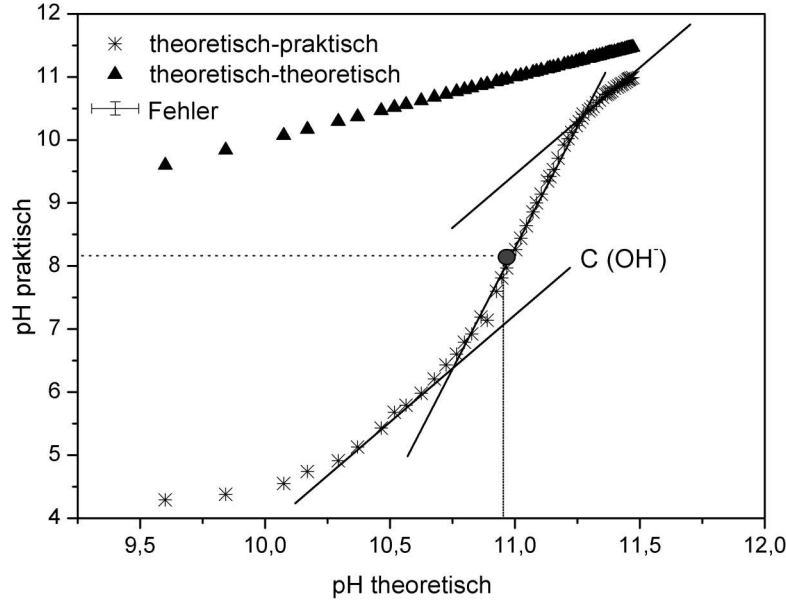


Abbildung 4.9: Praktischer vs. theoretischer pH-Wert von mit 0,4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$  bei 400 °C getempert (0,01 M NaOH). Zur Bestimmung der Konzentration  $\text{C}(\text{OH}^-)$  wird die dargestellte Tangentenkonstruktion durchgeführt. Der Wert ergibt sich aus dem Mittelpunkt zwischen den Tangentenschnittpunkten.

Diese wird dann durch die Phosphorkonzentration in  $[\text{mol/g YF}_3]$ , die aus der chemischen Analyse mittels Molybdänblauemethode stammt, auf die Anzahl von  $\text{OH}^-$ -Gruppen für 1 Gramm  $\text{YF}_3$  umgerechnet:

$$n_{(\text{OH}^-)} \text{ YF}_3 = n_{(\text{OH}^-)} / C_P \quad (4.3)$$

Im Fall der Titration mit HCl wurde für das mit 0,4 M ortho-Phosphorsäure bedeckte  $\text{YF}_3$ , das bei 400 °C getempert wurde, zuerst am Äquivalenzpunkt aus dem Diagramm die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen bestimmt (s. Abb. 4.10):

$$C_{(\text{H}^+)} = 10^{-\text{pH}_{\text{teor}}} \quad (4.4)$$

Aus dem Gesamtvolumen  $V_{\text{ges}}$  und  $C_{(\text{H}^+)}$  bekommt man die Anzahl an sauren Gruppen:

$$n_{(\text{H}^+)} = V_{\text{ges}} * C_{(\text{H}^+)} \quad (4.5)$$

Diese geteilt durch die gemessene Phosphorkonzentration ergibt die Anzahl an sau-

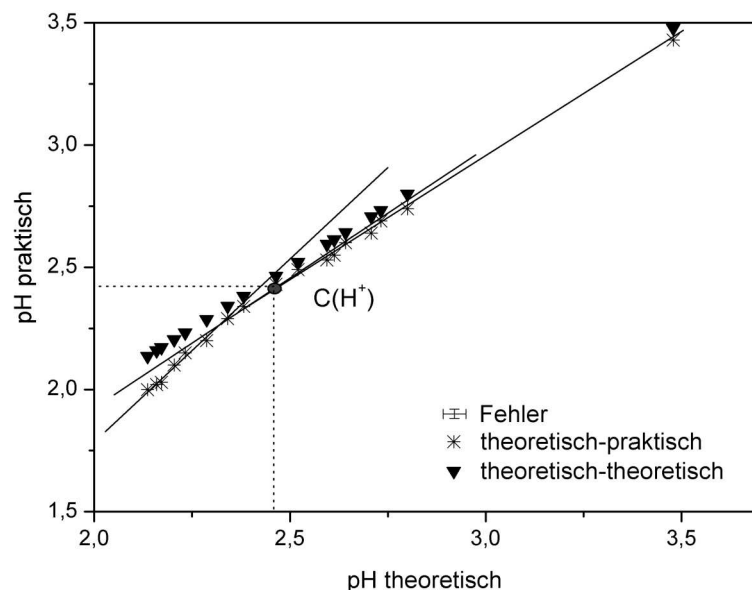


Abbildung 4.10: Praktischer vs. theoretischer pH-Wert von mit 0,4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , bei 400 °C getempert (0,1 M HCl). Für die Tangentenkonstruktion s. Abb. 4.9.

ren Gruppen, die sich in 1 Gramm des beschichteten  $\text{YF}_3$  befinden:

$$n_{(\text{H}^+)}\text{YF}_3 = n_{(\text{H}^+)}/C_P \quad (4.6)$$

Die Ergebnisse der Säure-Base-Titration für unterschiedlich präparierte, mit Phosphat beschichtete Proben sind in den Tabellen 4.4 und 4.5 zusammengestellt. Die graphische Darstellung der Säure-Base-Titration für Proben, die mit 1,2 M ortho-Phosphorsäure beschichtete sind, bei 120 °C getrocknet und bei 400 °C getempert wurden, sowie der praktische versus theoretische pH-Wert befinden sich im Anhang (s. Abb. 6.3-6.6).

In der Tab. 4.3 finden sich die Ergebnisse der Phosphoranalyse für die Phosphatbeschichteten Proben, die nur bei 120 °C getrocknet wurden.

Aus den Ergebnissen der Säure-Base-Titration (s. Tab. 4.4 und 4.5) ist zu erkennen, dass die höchste Anzahl an sauren und basischen Gruppen auf phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$  in der mit 1,2 M ortho-Phosphorsäure präparierten Probe, die bei 120 °C getrocknet wurde, gefunden wird.

Wie bereits besprochen, zeigt die Anzahl an sauren und basischen Gruppen die Qualität der Beschichtung an. Aufgrund dessen kann man sagen, dass diese Probe



Tabelle 4.3: Phosphor-Analyse für phosphatbeschichtetes  $\text{YF}_3$  mittels Molybdänblau-Methode getrocknet bei 120° C (ohne Tempern).

$\text{H}_3\text{PO}_4$ Konz. [mol/l]	P [mol/g $\text{YF}_3$ ]	Schichtdicke h A = 0,75 m <sup>2</sup> /g [nm]	Schichtdicke h A = 9,1 m <sup>2</sup> /g [nm]
0,4	$3,1 \cdot 10^{-5}$	1,5	0,1
1,2	$3,1 \cdot 10^{-5}$	1,5	0,1

Tabelle 4.4: Anzahl an basischen Gruppen für phosphatbeschichtetes  $\text{YF}_3$ . Titration mit 0,01 M NaOH.

C( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [mol/l]	Temp. [°C]	P = $C_P$ [mol/g $\text{YF}_3$ ]	C( $_{\text{OH}-}$ ) [mol/l]	Vol. [ml]	n( $_{\text{OH}-}$ )	n( $_{\text{OH}-}$ ) $\text{YF}_3$
0,4	120	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	93,1	$1,5 \cdot 10^{-4}$	5,0
1,2	120	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	94,4	$2,2 \cdot 10^{-4}$	7,0
0,4	400	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	93,2	$1,6 \cdot 10^{-4}$	2,0
1,2	400	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	92,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,3

Tabelle 4.5: Anzahl an sauren Gruppen für phosphatbeschichtetes  $\text{YF}_3$ . Titration mit 0,1 M HCl.

C( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [mol/l]	Temp. [°C]	P = $C_P$ [mol/g $\text{YF}_3$ ]	C( $_{\text{H}+}$ ) [mol/l]	Vol. [ml]	n( $_{\text{H}+}$ )	n( $_{\text{H}+}$ ) $\text{YF}_3$
0,4	120	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	61,9	$1,2 \cdot 10^{-4}$	3,9
1,2	120	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	75,0	$2,5 \cdot 10^{-4}$	7,9
0,4	400	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	54,8	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,6
1,2	400	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	54,0	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,5

im Vergleich mit anderen phosphatbeschichteten Proben die gleichmäßigste und homogenste Beschichtung besitzt. Es muss aber erwähnt werden, dass alle Werte, die in den Tabellen 4.4 und 4.5 dargestellt wurden, die Durchschnittswerte für die gesamte Titration sind. Es kann festgestellt werden, dass die Proben, deren Präparation mit Tempern bei 400 °C abgeschlossen wurde, nur einen Zustand des Phosphates besitzen und die, die nur bei 120 °C getrocknet wurden, über drei Stufen verfügen (s. Abb. 4.6). Das gilt auch für das mit 1,2 M ortho-Phosphorsäure beschichtete  $\text{YF}_3$ , das bei 120 °C getrocknet wurde (s. Anhang). Zusätzlich lässt sich vermuten, dass eine höhere Temperatur dafür sorgt, dass die Phosphatbeschichtung stabiler und fester an die Oberfläche angebunden ist.

Wenn man die Anzahl an sauren und basischen Gruppen innerhalb derselben Behandlungstemperatur betrachtet, sind die Werte für die mit der höheren Konzentration der ortho-Phosphorsäure (1,2 M) beschichteten Proben größer. Daraus ergibt sich, dass diese Beschichtung eine bessere Qualität hat.

Als wesentliche Untersuchungsmethode der Oberflächenchemie in Dispersion wurde die Bestimmung der Oberflächenladung in Abhängigkeit des pH-Wertes der Dispersion herangezogen; eingesetzt wurden dazu die elektroakustische ESA-Methode (s. Abschnitt 2.5.2) und die Laser-Lichtstreu-Elektrophorese (s. Abschnitt 2.5.3). Absolutmessungen der Oberflächenladung mit diesen Methoden sind nur nach aufwändigen Kalibrierungen möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen relativ zu Referenzen durchgeführt, die den interessierenden Bereich möglicher oberflächenchemischer Charakteristika abdecken. Zuerst werden die Ergebnisse der mit der ESA-Methode gemessenen Proben besprochen. Als Referenz für eine vollständig hydrolysierte und zum Oxid umgewandelte Oberfläche wurde reines Yttriumoxid herangezogen. Die Referenz für eine vollständig phosphatierte Oberfläche war reines Calciumphosphat. Die folgenden Abbildungen 4.11 und 4.12 zeigen den Verlauf der Oberflächenladung dieser Materialien mit dem pH relativ zu einer Probe von frisch gereinigtem  $\text{YF}_3$ .

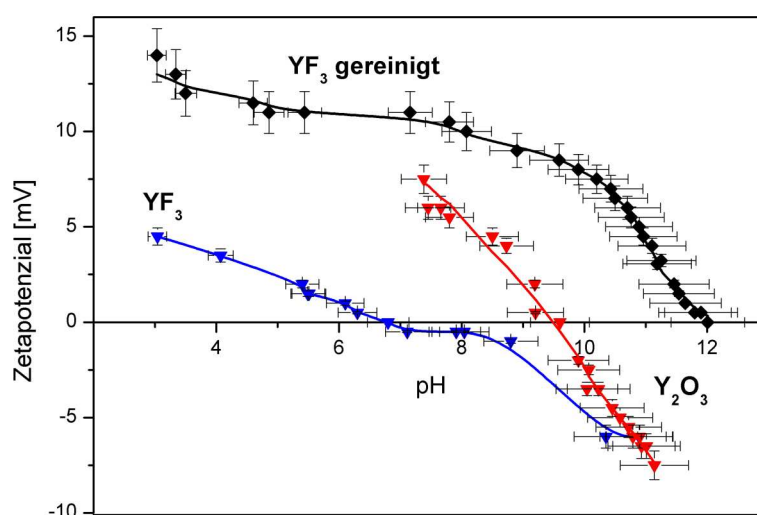


Abbildung 4.11: ESA-Messung von kommerziellem, frisch gereinigtem  $\text{YF}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

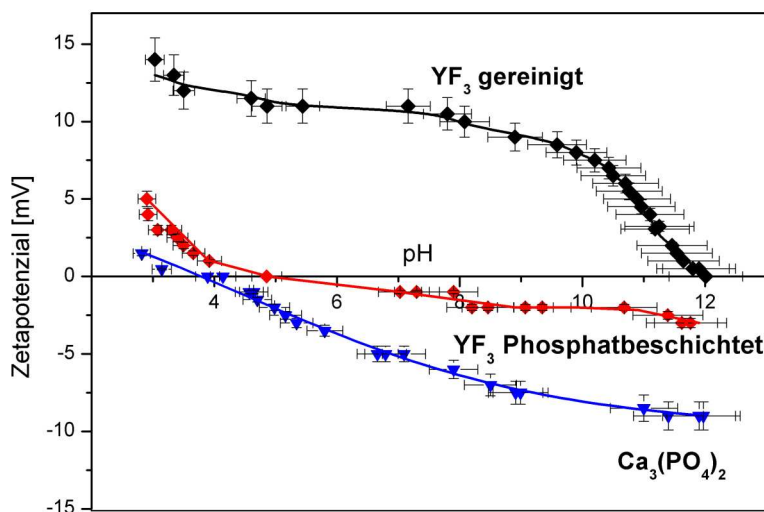


Abbildung 4.12: ESA-Messung von phosphatbeschichtetem (mit 0,8 M ortho-Phosphorsäure)  $\text{YF}_3$ .

Die Abb. 4.11 enthält zum Vergleich mit der gereinigten Oberfläche des  $\text{YF}_3$  auch die Messung des kommerziellen Pulvers vor der Reinigung. In der Abb. 4.12 ist neben der Referenz (Calciumphosphat) die Zetapotenzial-Messung von  $\text{YF}_3$  dargestellt, beschichtet mit 0,8 M ortho-Phosphorsäure. Es wird deutlich, dass durch Bestimmung des Verlaufes der Oberflächenladung mit dem pH-Wert die charakteristischen Unterschiede zwischen einer fluoridischen (gereinigtes  $\text{YF}_3$ ), einer oxidischen und einer Phosphat-dominierten Partikeloberfläche erfasst werden können. Es stellte sich heraus, dass frisch präparierte fluoridische Oberflächen unterhalb von  $\text{pH} = 12$  positiv geladen sind und sich damit deutlich von oxidischen Strukturen (isoelektrischer Punkt des  $\text{Y}_2\text{O}_3$  etwa bei  $\text{pH} = 9,4$ ) sowie von Phosphaten (isoelektrischer Punkt des Calciumphosphats etwa bei  $\text{pH} = 4,0$ ) abheben. Für das aus 0,8 M ortho-Phosphorsäure beschichtete  $\text{YF}_3$  befindet sich der isoelektrische Punkt in der Nähe des pH-Wertes der Referenz und beträgt etwa 5,1. Die Ladungsumkehr von nicht gereinigtem  $\text{YF}_3$  liegt etwa bei einem pH-Wert von 6,7, was darauf hindeutet, dass das kommerzielle Pulver eine teilweise oxidierte Oberfläche besitzt. Diese Aussage wurde auch durch die Zetapotenzial-Messung mittels Laser-Licht-Elektrophorese bestätigt (s. Abb. 4.14). Aufgrund dieser Tatsache wird für alle beschichteten Proben die Messung des Zetapotenzials relativ zu den Daten des frisch gereinigten  $\text{YF}_3$  dargestellt. In der Abb. 4.13 sind die ESA-Messungen der aus unterschiedlichen ortho-Phosphor-

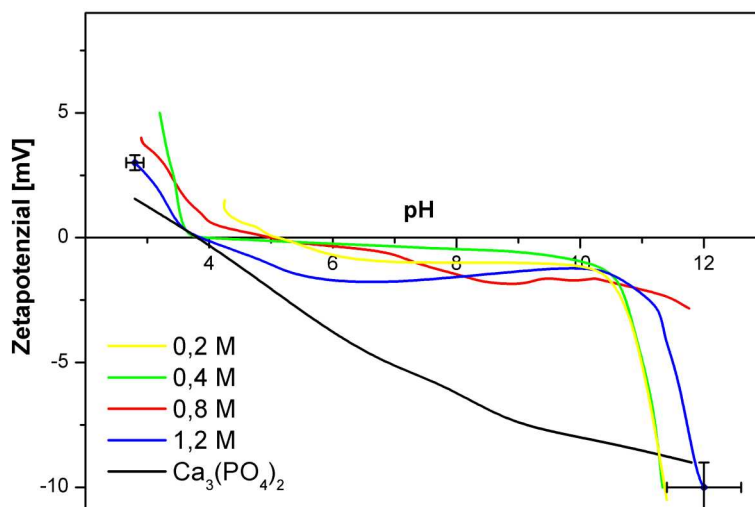


Abbildung 4.13: ESA-Messung von mit unterschiedlichen ortho-Phosphorsäure-Konzentrationen beschichtetem  $\text{YF}_3$ . Für die Fehler s. Abb. 3.1.

säure-Konzentrationen beschichteten  $\text{YF}_3$ -Proben zusammengestellt. Es ist zu erkennen, dass die Oberflächencharakteristik eindeutig vom fluoridischen zum phosphatischen Charakter variiert. Die Werte des isoelektrischen Punktes für die Proben, beschichtet aus 0,2 und 0,8 M ortho-Phosphorsäure, liegen bei  $\text{pH} = 5,0$ , von den aus 0,4 und 1,2 M ortho-Phosphorsäure beschichteten Proben bei  $\text{pH} = 4,0$ . Daraus kann man den Rückschluss ziehen, dass die Phosphorsäurebehandlung offenbar die Oberfläche im Wesentlichen mit einer Phosphatcharakteristik versehen hat.

Die eingesetzten käuflichen  $\text{YF}_3$ -Partikel wiesen eine mittlere Korngröße von etwa 2 Mikrometern bei sehr breiter Verteilung auf. Daher war nicht immer eine für die ESA-Messungen kolloidchemisch hinreichend stabile Suspension zu erhalten. Auch unter heftigem Rühren fanden gelegentlich so schnelle Agglomerationsprozesse statt, dass kein stabiles Signal erhalten werden konnte. Dieses Verhalten erschwerte die Bestimmung von Absolutwerten, verhinderte jedoch nicht die relative Einordnung der Produkte auf der Skala zwischen den Referenzen.

Wie bereits erwähnt, wurde das Zetapotenzial auch mittels Laser-Licht-Elektrophorese gemessen. Die Abb. 4.14 zeigt die Oberflächencharakteristik des gereinigten und nichtgereinigten  $\text{YF}_3$ . Auch hier ist der Unterschied für die Lage des isoelektrischen Punktes eindeutig: PZC (Point of Zero Charge)  $\cong 10$  nach Reinigung, ohne Reinigung PZC  $\cong 6$ . Ähnlich wie bei der ESA-Methode werden daher alle Beschichtungen mit frisch gereinigtem  $\text{YF}_3$  verglichen. In der Abb. 4.15 ist die

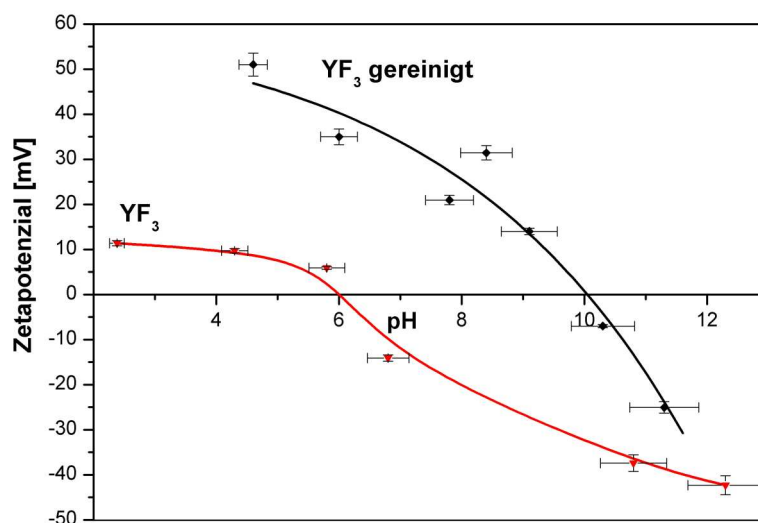


Abbildung 4.14: Zetapotenzial-Messung mittels Laser-Licht-Elektrophorese für gereinigtes und nicht gereinigtes  $\text{YF}_3$ .

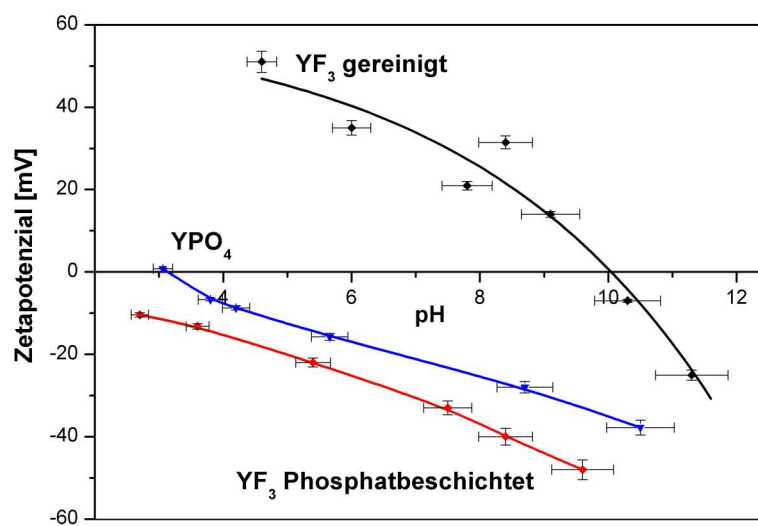


Abbildung 4.15: Zetapotenzial-Messung mittels Laser-Licht-Elektrophorese für gereinigtes aus 0,8 M ortho-Phosphorsäure beschichtetes  $\text{YF}_3$  und  $\text{YPO}_4$ .

Zetapotenzial-Messung des aus 0,8 M ortho-Phosphorsäure beschichteten  $\text{YF}_3$  dargestellt. Als Referenz für eine vollständig phosphatierte Oberfläche wurde reines Yttriumphosphat herangezogen. Der gemessene isoelektrische Punkt von  $\text{YPO}_4$  liegt bei pH 3,1, was nicht allzu stark von dem in der Literatur angegebenen Wert für  $\text{YPO}_4\text{:Bi}$  (4,5) abweicht. Die Werte der isoelektrischen Punkte für einige optische Materialien sind in der Tab. 7.3 im Anhang zusammengestellt. Im Fall des phosphatbeschichteten Materials wurde kein eindeutiger isoelektrischer Punkt festgestellt. Allerdings liegt der Verlauf der Kurve nah an dem Verlauf der Phosphat-Referenz bei sehr kleinen Ladungswerten. Auch mit dieser Methode konnte an phosphatbeschichteten  $\text{YF}_3$ -Proben gezeigt werden, dass sich die Oberflächen der Fluorid-Partikel nach Behandlung ähnlich wie Phosphatreferenzen verhalten.

Die Oberflächenchemie beschichteter Teilchen wurde mit Hilfe von Tiefenprofilen aus der Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS) untersucht. Die Pulver wurden vor der Messung kompaktiert, weisen aber dadurch eine unregelmäßige und poröse Oberfläche auf. Für die quantitative Auswertung der Profile wäre eine Kalibrierung der Sputterraten nötig, was aber an den beschriebenen Oberflächenstrukturen von Pulvern unmöglich ist. Die ermittelten Profile sind daher als semi-quantitativ anzusehen. Die in der Abbildung 4.16 angegebene  $\text{YF}_3$ -Referenz (nicht

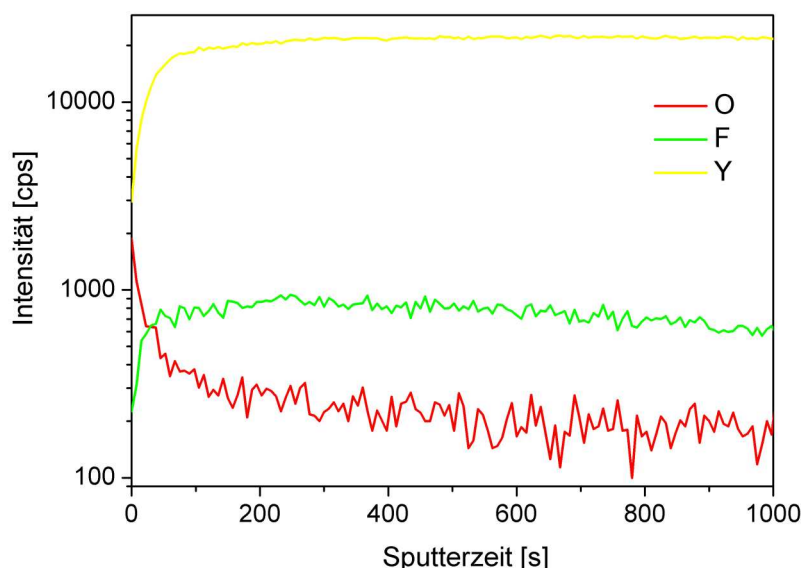


Abbildung 4.16: Tiefenprofile der  $\text{YF}_3$ -Referenz (nicht gereinigt). Die Sputterrate wurde angenommen nach [Hue98]: 1000 Sekunden entsprechen der Tiefe von ca. 350 nm.

gereinigtes Material) zeigt deutlich die partiell hydrolysierte und hydratisierte Oberfläche (Sauerstoff- und Yttrium-Signale). In dem phosphatbeschichteten  $\text{YF}_3$  sind die Sauerstoff- und Yttriumprofile deutlich steiler als in der unbehandelten Referenz, was für eine wohl ausgeprägte sehr dünne Oberflächenbedeckung spricht (s. Abb. 4.17 links). Um einen besseren Überblick über den Verlauf der Signale der Beschichtungselemente im Vergleich zum Signal des Kernelementes zu haben, wurden die Tiefenprofile des Sauerstoffs, Fluors und Phosphors relativ zum Yttrium-Signal dargestellt (s. Abb. 4.17 rechts). Aus diesen Tiefenprofilen des phosphatbeschichteten  $\text{YF}_3$  wurde am Signal des Phosphors der Zeitpunkt abgelesen, bei dem noch 20 % vom Höchstwert der Intensität vorlagen; diese Sputterzeit wurde als für vollständigen Beschichtungsabtrag erforderlich angesehen. Diese Zeit wurde mit der angenommenen Sputterrate ( $0,35 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm/s}$  nach [Hue98]) berechnet und so die Schichtdicke bestimmt (s. Gl. 2.1). Für das aus der 0,8 M ortho-Phosphorsäure beschichtete  $\text{YF}_3$  beträgt die Zeit 15 s und daraus ergibt sich die Schichtdicke ca. 5 nm. Für alle  $\text{YF}_3$ -Materialien, die mit oxidischen Beschichtungen abgedeckt wurden, wurde dieses Verfahren angewandt.

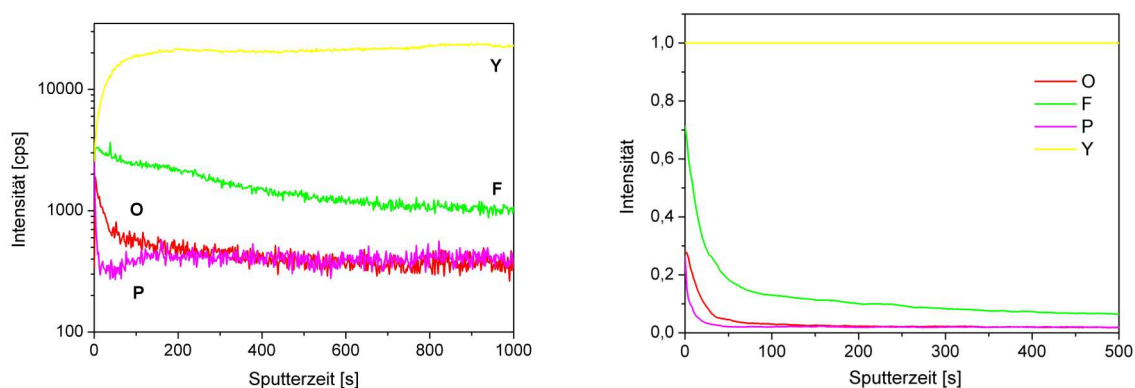


Abbildung 4.17: Tiefenprofile vom aus 0,8 M ortho-Phosphorsäure beschichteten  $\text{YF}_3$  (links) und die Darstellung der O-, F-, P-Signale relativ zu Yttrium (rechts).

Alle Phosphatbeschichtungen des  $\text{YF}_3$  mittels Oberflächenreaktion mit ortho-Phosphorsäure wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und anschließend einer Wärmebehandlung bei lediglich  $400^\circ\text{C}$  unterzogen (abgesehen von dem Versuch mit konzentrierter Säure unter Rückfluss). Daher bleibt zunächst offen, in welcher Modifikation die Beschichtungs-Komponenten vorliegen. Dieser Frage wurde durch den Einsatz von Festkörper-NMR-Untersuchungen nachgegangen, die am Institut

für Physikalische Chemie der WWU Münster (Prof. Dr. rer. nat. H. Eckert) durchgeführt wurden. In der Abb. 4.18 ist das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum des aus 0,8 M ortho-Phosphorsäure beschichtetem  $\text{YF}_3$  dargestellt. Die NMR-Untersuchungen ergeben das klare Bild, dass tatsächlich Phosphat auf dem  $\text{YF}_3$  abgeschieden worden ist: Phosphor liegt in den durch Oberflächenreaktion erzeugten Phosphatschichten sowohl in wohlgeordneter, kristalliner Umgebung als auch in einer ungeordneten Umgebung vor, denn man erkennt einen breiten und einen scharfen Peak. Die chemische Verschiebungen von -5 ppm bzw. -11 ppm stimmen nicht mit der von kristallinem monolithischen  $\text{YPO}_4$  überein [Eck04].

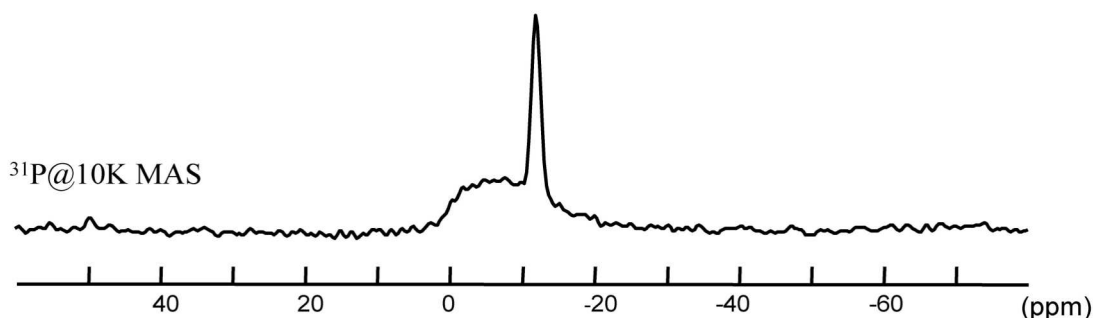


Abbildung 4.18:  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum (400MHz, 10K MAS) des phosphatbeschichteten  $\text{YF}_3$ .

Mit diesem in der Durchführung sehr einfachen Verfahren ist ein Weg aufgezeigt, der die Phosphatierung der Oberflächen lösungchemisch ermöglicht. Die Modifizierung der Phosphatschicht z. B. durch Reaktion mit Boraten schloss sich daher in den folgenden Experimenten an. Durch das beschriebene Verfahren beschichtete  $\text{YF}_3$ -Proben wurden für Degradationsexperimente an die Fa. Osram ausgeliefert. Die Auswertung dieser Experimente wird im Abschnitt 4.3.2 beschrieben.

#### 4.1.2 Boratbeschichtung durch Ausfällung

Für die nasschemische Boratbeschichtung wurden die Proben durch photochemische Bor-Analyse mittels Azomethin-H charakterisiert (s. Abschnitt 2.4). Die Ergebnisse für unterschiedlich präparierte Proben sind in der Tab. 4.6 zusammengestellt. Als Kontrollmöglichkeit der Schichtdicke für boratbeschichtetes  $\text{YF}_3$  wurde die Temperatur während des Temperschriffs eingesetzt. Für jede Temperatur wurden jeweils 4 individuelle Experimente durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Messung zu verifizieren. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, dass mit der Erhöhung der Behandlungstemperatur die Schichtdicke zunimmt (da die Reaktionsgeschwindigkeit



Tabelle 4.6: Bor-Analyse für boratbeschichtetes  $\text{YF}_3$  mittels Azomethin-H-Methode. Schichtdicke berechnet mit Annahmen:  $r = 1 \mu\text{m}$  ( $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$   $\text{YF}_3$ , s. Einleitung Kap. 4.

Temperatur [°C]	B [mol/g $\text{YF}_3$ ]	h [nm] A = 0,75 $\text{m}^2/\text{g}$	h [nm] A = 9,1 $\text{m}^2/\text{g}$
300	$5,5 \cdot 10^{-5}$	2,1	0,1
	$6,2 \cdot 10^{-5}$	2,4	0,2
	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,4	0,3
	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,6	0,1
400	$9,3 \cdot 10^{-5}$	3,6	0,3
	$7,5 \cdot 10^{-5}$	2,9	0,2
	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,8	0,1
	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,7	0,1
500	$38 \cdot 10^{-5}$	14	1,2
	$12 \cdot 10^{-5}$	4,6	0,4
	$3,5 \cdot 10^{-5}$	1,4	0,1
	$6,7 \cdot 10^{-5}$	2,7	0,2

mit der Temperatur ansteigt). Die berechnete Schichtdicke liegt im Bereich von ca.1 nm (Proben getempert bei 300 °C) bis 14 nm (Tempern bei 500 °C) bei einer Annahme des Partikelradius von 1 Mikrometer.

Auch für boratbeschichtete Materialien wurde die Anzahl an sauren und basischen Gruppen bestimmt. In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse der Säure-Base-Titration von boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , das bei 300 °C getempert wurde, dargestellt (s. Abb. 4.19). Die Abb. 4.20 zeigt die Abhängigkeit zwischen theoretischem und praktischem pH-Wert, wie sie aus den Titrationsdaten abgelesen wird. Für das boratbeschichtete  $\text{YF}_3$  wurde die Basen-Titration mit 0,1 M und 0,01 M NaOH durchgeführt. Die Ergebnisse der Titration mit 0,01 M NaOH befinden sich im Anhang (s. Abb. 6.7). Auch die Ergebnisse der Titration für die Probe, die bei 500 °C getempert wurde, sind im Anhang beigefügt (s. Abb. 6.8, 6.9, 6.10).

Die Ergebnisse der Titration von boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$  können auch durch andere Komponenten beeinflusst werden, die mit  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}^+$  reagieren. Die Titrations von  $\text{CO}_2$ -freiem Wasser und  $\text{YF}_3$  befinden sich in Abschnitt 4.1.1 (s. Abb. 4.4 links und Abb. 4.5 links). Beim Vergleich der Basen-Titration von diesen Lösungen mit der Titration von boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$  (s. Abb.4.19 links) kann festgestellt werden, dass saure Oberflächengruppen überwiegen.

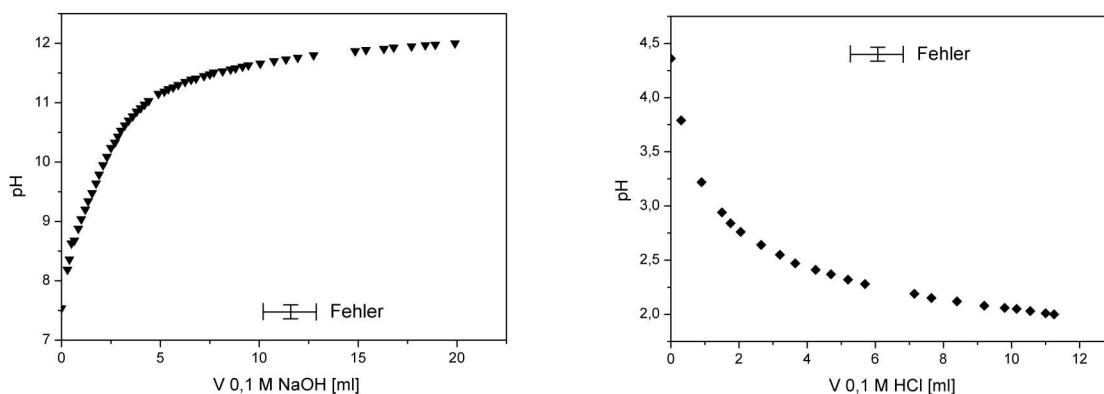


Abbildung 4.19: Säure-Base-Titration von boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$  mit 0,1 M NaOH (links) und mit 0,1 M HCl (rechts). Probe getempert bei 300 °C.

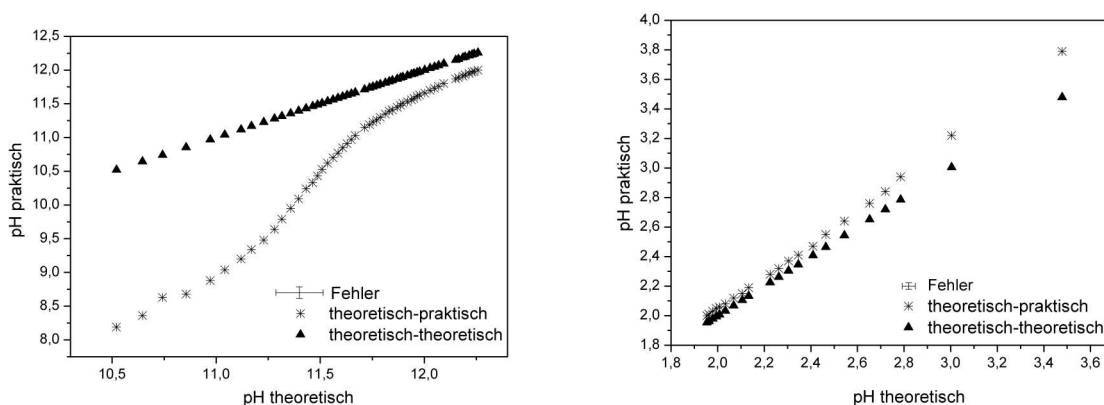


Abbildung 4.20: Praktischer vs. theoretischer pH-Wert von boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$ ; Titration mit 0,1 M NaOH (links) und mit 0,1 M HCl (rechts). Probe getempert bei 300 °C.

Die Anzahl an basischen und sauren Gruppen wurde wie bei dem phosphatbeschichteten  $\text{YF}_3$  nach der Ermittlung des Äquivalenzpunktes und Berechnung der Konzentration von  $\text{OH}^-$  bzw.  $\text{H}^+$  zusammen mit den gemessenen Borkonzentrationen aus der chemischen Analyse nach Gl. 4.3 und 4.6 bestimmt (s. Abschnitt 4.1.1). In den Tabellen 4.7 und 4.8 sind die Ergebnisse der Säure-Base-Titration von boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , getempert bei 300 °C und 500 °C, zusammengestellt. Aus der Tab. 4.7 sieht man, dass sich die Anzahl an basischen Gruppen für unterschiedlich getemperte Proben, die aus der Titration mit NaOH errechnet wurden, nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Dagegen ist die Anzahl

Tabelle 4.7: Anzahl an basischen Gruppen für boratbeschichtetes  $\text{YF}_3$ . Titration mit 0,01 M und 0,1 M NaOH.

C(NaOH) [mol/l]	Temp. [°C]	B [mol/g $\text{YF}_3$ ]	$\text{C}_{(\text{OH}-)}$ [mol/l]	Vol. [ml]	$\text{n}_{(\text{OH}-)}$	$\text{n}_{(\text{OH}-)} \text{YF}_3$
0,1	300	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	92,3	$1,1 \cdot 10^{-4}$	2,0
	500	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	92,6	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,9
0,01	300	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	55,6	$5,6 \cdot 10^{-5}$	1,0
	500	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	57,3	$7,3 \cdot 10^{-5}$	1,1

Tabelle 4.8: Anzahl an sauren Gruppen für boratbeschichtetes  $\text{YF}_3$ . Titration mit 0,1 M HCl.

Temp. [°C]	B [mol/g $\text{YF}_3$ ]	$\text{C}_{(\text{H}+)}$ [mol/l]	Vol. [ml]	$\text{n}_{(\text{H}+)}$	$\text{n}_{(\text{H}+)} \text{YF}_3$
300	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	92,6	$1,3 \cdot 10^{-4}$	2,3
500	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	52,6	$2,6 \cdot 10^{-4}$	3,9

an sauren Gruppen für die Probe, die bei 500 °C getempert wurde, eindeutig höher (s. Tab. 4.8). Wie bereits im Fall der Säure-Base-Titration von phosphatbeschichteten Proben besprochen (s. Abschnitt 4.1.1), gilt die Menge an  $\text{OH}^-$ - bzw.  $\text{H}^+$ -Gruppen als Maß für die Qualität der Beschichtung. Daraus lässt sich schließen, dass mit höherer Behandlungstemperatur eine Boratbeschichtung erzeugt wurde, die gleichförmiger ist als bei Proben bei niedrigerer Temperatur. Somit ist eine höhere Temperatur vorteilhaft, um eine gleichförmige Beschichtung zu erhalten.

Die oberflächenchemischen Untersuchungen mittels ESA-Messungen erwiesen sich mangels kolloidchemischer Stabilität nach Boratbeschichtung als schwierig. Es wurde ein breiter Bereich zwischen pH 4 und 10 gefunden, der sehr geringe elektrische Ladung aufweist. Aus diesem Grund ist die Ermittlung der isoelektrischen Punkte für boratbeschichtetes  $\text{YF}_3$  nicht möglich. In der Abb. 4.21 sind die Ergebnisse der ESA-Messung von boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$  und reinem  $\text{YBO}_3$  (Referenz) dargestellt. Der isoelektrische Punkt für Yttriumborat liegt bei etwa pH 9. Dieser Wert ähnelt dem Wert, der in der Literatur angegeben wurde, und beträgt für Yttriumborat 8,5 (s. Anhang Tab. 6.3).

Zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes für boratbeschichtetes  $\text{YF}_3$  erwies sich die Laser-Licht-Elektrophorese als hilfreich. In der Abb. 4.22 ist der Verlauf der Oberflächenladung des mit Borat beschichteten  $\text{YF}_3$  relativ zu einer Probe von

frisch gereinigtem  $\text{YF}_3$  gezeigt. Die Ladungsumkehr findet bei etwa pH 8 statt.

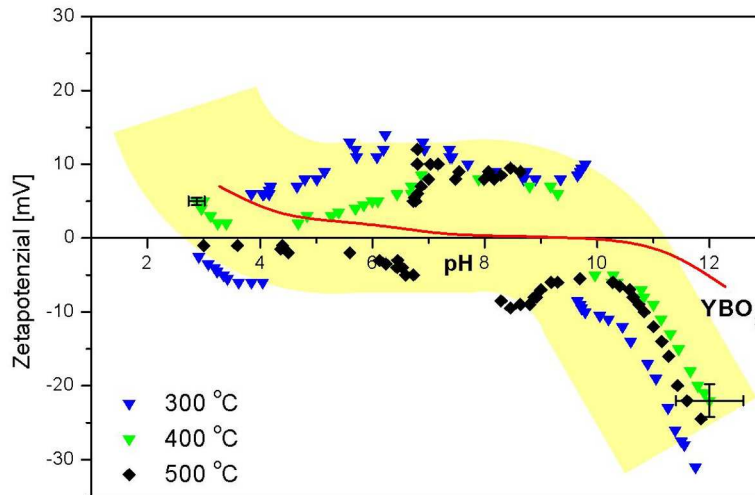


Abbildung 4.21: ESA-Messung von boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$ . Proben getempert bei 300 °C (blau), 400 °C (grün) und 500 °C (schwarz). Für die Fehler s. Abb. 3.1.

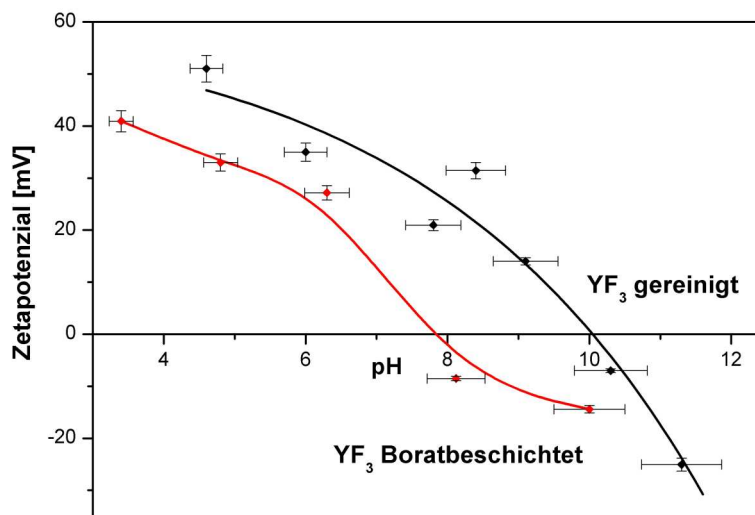


Abbildung 4.22: Zetapotenzial-Messung mittels Laser-Licht-Elektrophorese für boratbeschichtetes  $\text{YF}_3$ , getempert bei 400 °C.

Dieser Wert unterscheidet sich vom Wert für reines  $\text{YF}_3$ , der bei pH 10 liegt. Es wird aus dem Vergleich zwischen dem Literaturwert für Yttriumborat (pH = 8,5) und dem gemessenen Wert deutlich, dass die Oberflächencharakteristik des mit Borat beschichteten  $\text{YF}_3$  in Richtung der oxidischen Oberfläche verschoben worden ist.

### 4.1.3 Boratbeschichtung durch CVD-Verfahren

Boratbeschichtungen wurden auch mit CVD-artigen Verfahren versucht. Um die optimalen Bedingungen des Beschichtungsverfahrens zu bestimmen, wurde die Temperatur zwischen 300 °C und 500 °C im Reaktor (Ofen) sowie der Gasfluss variiert. In der Tab. 4.9 sind die Ergebnisse der Bor-Analyse mittels Azomethin-H für verschiedene Gasflüsse zusammengestellt. Diese Werte wurden für die Proben vor dem abschließenden Waschen gemessen. Die Werte würden dann eine Schicht, die im Bereich von 0,1 bis 210 nm unter der Annahme  $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$  bzw. von etwa 0,1 bis 7 nm unter Annahme  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$  liegt, ergeben. Nach dem Waschgang mit Wasser konnte aber kein Bor mehr nachgewiesen werden. Das bedeutet, dass das Beschichtungsverfahren nicht funktioniert hat; es erfolgte keine hinreichende Haftung oder Oberflächenreaktion. Daher wurden diese Experimente nicht weiter verfolgt.

Tabelle 4.9: Bor-Analyse mittels Azomethin-H gemessen für Proben vor dem Waschgang.

Temp. [°C]	Ar-Fluss [cm <sup>3</sup> /min]	B [mol/g $\text{YF}_3$ ]	Temp. [° C]	Ar-Fluss [cm <sup>3</sup> /min]	B [mol/g $\text{YF}_3$ ]
300	10	$0,2 \cdot 10^{-5}$	500	10	$0,3 \cdot 10^{-5}$
		$5,8 \cdot 10^{-5}$			$8,1 \cdot 10^{-5}$
		$0,1 \cdot 10^{-5}$			$1,0 \cdot 10^{-5}$
		$2,3 \cdot 10^{-5}$			$0,2 \cdot 10^{-5}$
300	25	$4,4 \cdot 10^{-5}$	500	25	$0,8 \cdot 10^{-5}$
		$8,7 \cdot 10^{-5}$			$18 \cdot 10^{-5}$
		$2,8 \cdot 10^{-5}$			$60 \cdot 10^{-5}$
		$86 \cdot 10^{-5}$			$44 \cdot 10^{-5}$
300	50	$160 \cdot 10^{-5}$	500	50	$221 \cdot 10^{-5}$
		$2,7 \cdot 10^{-5}$			$37 \cdot 10^{-5}$
		$71 \cdot 10^{-5}$			$133 \cdot 10^{-5}$
		$33 \cdot 10^{-5}$			$71 \cdot 10^{-5}$

#### 4.1.4 Gemischte Phosphat-/Boratbeschichtung

In den Tab. 4.10 und 4.11 sind die Ergebnisse der chemischen Phosphor- und Boranalyse für gemischte nasschemisch hergestellte Phosphat-/Boratbeschichtungen von  $\text{YF}_3$  (s. 3.7.1.3) zusammengestellt. Bei jeder Kombination der Versuchsbedingungen (Konzentration der ortho-Phosphorsäure und Temperatur) wurden 3 - 4 individuelle Experimente durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Messung (die Standardabweichung der Extinktion betrug  $\pm 0,6\%$ ) zu verifizieren. Die aus den Ergebnissen der chemischen Analyse errechneten Schichtdicken für gemischt nasschemisch beschichtetes  $\text{YF}_3$  liegt im Bereich von etwa 1 nm bis 70 nm (berechnet unter den beiden Annahmen, s. Einleitung Kap. 4). Aus den Werten kann jedoch keine Tendenz der Schichtdicken-Abnahme bzw. -Zunahme aufgrund der Behandlungstemperatur oder der Konzentration der ortho-Phosphorsäure festgestellt werden. Die Grund für die Größenschwankungen in den gemessenen Konzentrationen liegt nicht an der Messmethode, sondern an der geringen Reproduzierbarkeit der einzelnen Beschichtungsversuche. Da sowohl das Pulver in stark agglomerierter Form vorliegt als auch die festgelegten Annahmen (s. Einleitung Kap. 4) unsicher sind, können

Tabelle 4.10: Phosphor- und Bor-Analyse für gemischte nasschemische Phosphat-/Boratbeschichtung des  $\text{YF}_3$ . Annahmen: mittlerer Partikelradius  $1\ \mu\text{m}$  ( $A = 0,75\ \text{m}^2/\text{g}$ ) und  $A = 9,1\ \text{m}^2/\text{g}$   $\text{YF}_3$ , s. Einleitung Kap. 4.

$\text{H}_3\text{PO}_4$ [mol/l]	Temp. [°C]	P [mol/g $\text{YF}_3$ ]	B [mol/g $\text{YF}_3$ ]	h [nm] $A = 0,75\ \text{m}^2/\text{g}$	h [nm] $A = 9,1\ \text{m}^2/\text{g}$
0,2	300	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	1,4	0,1
		$1,3 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	2,8	0,2
		$1,1 \cdot 10^{-5}$	$180 \cdot 10^{-5}$	74	5,7
0,2	400	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	1,7	0,1
		$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	1,3	0,1
		$1,1 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$	6,8	0,5
0,2	500	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	1,5	0,1
		$3,5 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	1,7	0,1
		$1,5 \cdot 10^{-5}$	$14 \cdot 10^{-5}$	6,7	0,5
		$1,5 \cdot 10^{-5}$	$17 \cdot 10^{-5}$	7,7	0,6
0,4	300	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	2,7	0,2
		$2,1 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	3,5	0,3
		$1,8 \cdot 10^{-5}$	$15 \cdot 10^{-5}$	7,3	0,5
		$1,4 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	1,1	0,1

Tabelle 4.11: Phosphor- und Bor-Analyse für gemischte nasschemische Phosphat-/Boratbeschichtung des  $\text{YF}_3$  - Fortsetzung von Tab. 4.10.

$\text{H}_3\text{PO}_4$ [mol/l]	Temp. [°C]	P [mol/g $\text{YF}_3$ ]	B [mol/g $\text{YF}_3$ ]	h [nm] A = 0,75 m <sup>2</sup> /g	h [nm] A = 9,1 m <sup>2</sup> /g
0,4	400	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	2,6	0,2
		$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	2,5	0,1
		$0,6 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	2,4	0,1
		$0,7 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	3,3	0,2
0,4	500	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	3,3	0,2
		$2,7 \cdot 10^{-5}$	$18 \cdot 10^{-5}$	8,9	0,7
		$6,2 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	3,2	0,2
		$1,2 \cdot 10^{-5}$	$20 \cdot 10^{-5}$	8,2	0,7
0,8	300	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	3,1	0,2
		$1,1 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	0,9	0,1
		$7,4 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	3,8	0,3
0,8	400	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	3,1	0,2
		$0,8 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	2,2	0,2
		$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	1,1	0,1
		$6,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	3,2	0,3
0,8	500	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	4,3	0,3
		$1,5 \cdot 10^{-5}$	$18 \cdot 10^{-5}$	8	0,6
		$2,7 \cdot 10^{-5}$	$49 \cdot 10^{-5}$	22	1,7
		$3,1 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	11	0,8
1,2	300	$12 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	6,2	0,5
		$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	2,4	0,2
		$15 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	7,5	0,6
1,2	400	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	2,1	0,2
		$10 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	5,3	0,4
		$0,7 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	1,9	0,1
1,2	500	$12 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	5,9	0,5
		$1,6 \cdot 10^{-5}$	$14 \cdot 10^{-5}$	6,3	0,5
		$11 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	5,5	0,4

keine Aussagen bezüglich der Schichtdicke gemacht werden (s. Abschnitt 4.3). Allerdings hat die chemische Analyse gezeigt, dass die Oberfläche des  $\text{YF}_3$  mit gemischter Beschichtung bedeckt wurde.

Für die nasschemisch gemischt beschichteten Proben des  $\text{YF}_3$  wurde eine Basen-Titration durchgeführt. Die folgende Abbildung zeigt die Titration mit 0,01 M NaOH von nasschemisch phosphat-/boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , das aus 0,4 M ortho-Phosphorsäure bei 300 °C (links) und 500 °C (rechts) präpariert wurde (s. Abb. 4.23). Wie im Fall der Einzel-Beschichtungen wird auch hier aus den Titrationsdaten der theoretische pH-Wert berechnet und graphisch als Abhängigkeit zwischen theoretischem und praktischem pH-Wert aufgetragen (s. Abb. 4.24). Die

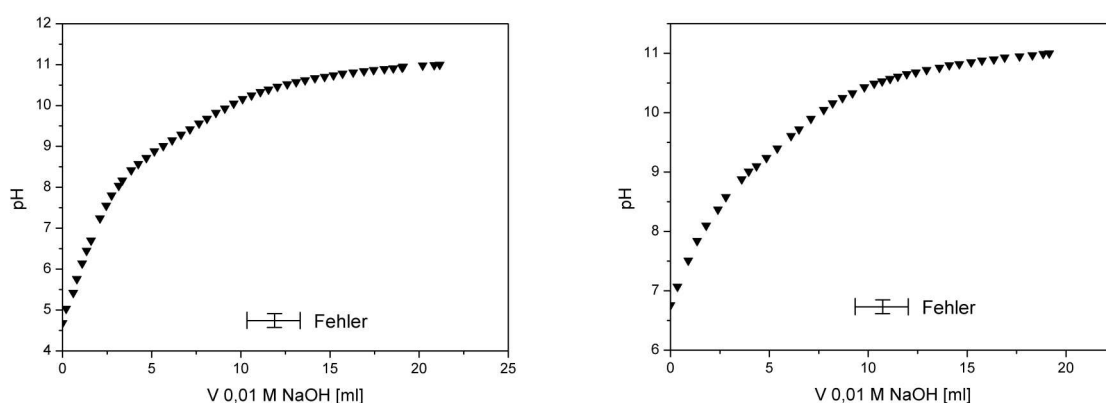


Abbildung 4.23: Basen-Titration von mit phosphat-/boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$  mit 0,01 M NaOH, getempert bei 300 °C (links) und bei 500 °C (rechts). 0,4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

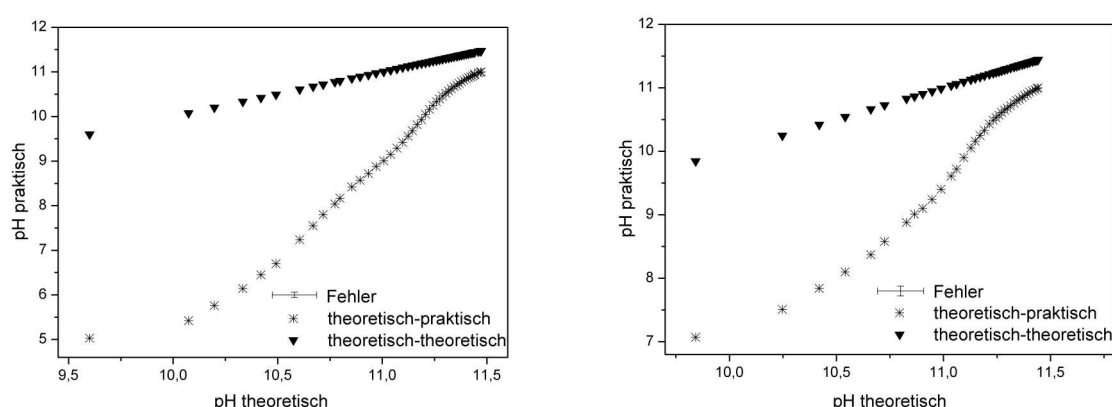


Abbildung 4.24: Praktischer vs. theoretischer pH-Wert von phosphat-/boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , bei 300 °C (links) und 500 °C (rechts) getempert 0,4 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



Basen-Titration wurde auch für die Proben, die aus 1,2 M ortho-Phosphorsäure beschichtet wurden, durchgeführt. Diese sind im Anhang in den Abb. 6.11 und 6.12 zu finden.

Beim Vergleich der Basen-Titration von CO<sub>2</sub>-freiem Wasser (s. Abb. 4.4 rechts) und reinem YF<sub>3</sub> (s. Abb. 4.5 rechts) mit der Titration von nasschemisch gemischt beschichteten Proben kommt man zu denselben Befunden wie im Fall des boratbeschichteten YF<sub>3</sub>. Die Anzahl an basischen Gruppen, die aus dem Äquivalenzpunkt der Auftragung des praktischen vs. theoretischen pH-Wertes nach Gl. 4.3 für unterschiedlich präpariertes phosphat-/boratbeschichtetes YF<sub>3</sub> berechnet wurde, ist in den Tab. 4.12 und 4.13 zusammengestellt. Die höchsten Werte wurden für die Probe, die mit der 0,4 M ortho-Phosphorsäure getempert wurde, festgestellt (s. Tab. 4.12). Allerdings ist zu erkennen, dass sich die Anzahl an basischen Gruppen für unterschiedlich präparierte Proben nicht wesentlich voneinander unterscheidet. Daraus kann geschlossen werden, dass weder die Beschichtungsprozedur noch die Temperaturbehandlung die Qualität der Beschichtung bedeutend beeinflussen.

Tabelle 4.12: Anzahl an basischen Gruppen für phosphat-/boratbeschichtetes YF<sub>3</sub>. C(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) = 0,4 M. Titration mit 0,01 M NaOH.

Temp. [°C]	P [mol/g YF <sub>3</sub> ]	B [mol/g YF <sub>3</sub> ]	C <sub>(H+)</sub> [mol/l]	Vol. [ml]	n <sub>(H+)</sub>	n <sub>(H+)</sub> YF <sub>3</sub>
300	5,3 · 10 <sup>-5</sup>	1,4 · 10 <sup>-5</sup>	0,7 · 10 <sup>-3</sup>	54,2	4,2 · 10 <sup>-5</sup>	0,6
500	2,1 · 10 <sup>-5</sup>	5,5 · 10 <sup>-5</sup>	1,1 · 10 <sup>-3</sup>	56,5	6,5 · 10 <sup>-5</sup>	0,8

Tabelle 4.13: Anzahl an basischen Gruppen für phosphat-/boratbeschichtetes YF<sub>3</sub>. C(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) = 1,2 M. Titration mit 0,01 M NaOH.

Temp. [°C]	P [mol/g YF <sub>3</sub> ]	B [mol/g YF <sub>3</sub> ]	C <sub>(H+)</sub> [mol/l]	Vol. [ml]	n <sub>(H+)</sub>	n <sub>(H+)</sub> YF <sub>3</sub>
300	12 · 10 <sup>-4</sup>	1,6 · 10 <sup>-5</sup>	1,2 · 10 <sup>-3</sup>	56,6	6,6 · 10 <sup>-5</sup>	0,5
500	11 · 10 <sup>-4</sup>	3,2 · 10 <sup>-5</sup>	1,0 · 10 <sup>-3</sup>	55,8	5,8 · 10 <sup>-5</sup>	0,4

Die Messungen der Oberflächenladung mittels ESA-Methode zeigen ein Verhalten, das sehr ähnlich dem bei Bedeckung mit reinem Borat ist. Auch hier sind Probleme mit der kolloidchemischen Stabilität der Suspensionen aufgetreten, was zu Schwierigkeiten bei der Messung und somit der Ermittlung des isoelektrischen Punktes geführt hat.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse für unterschiedlich präparierte Proben (s. 4.25 und 4.26). Man findet einen breiten Bereich zwischen pH 4 und 10, der eine sehr geringe elektrische Ladung aufweist. Aus den Ergebnissen der ESA-Messung ist zu schließen, dass die Umhüllung des  $\text{YF}_3$  eher zweistufig erfolgt und daher nicht wirklich als gemischte Beschichtung zu bezeichnen ist. Andererseits kann ein zweistufiger Prozess nützlich sein, um eventuelle Lücken des ersten Schrittes an der Oberfläche zu schließen.

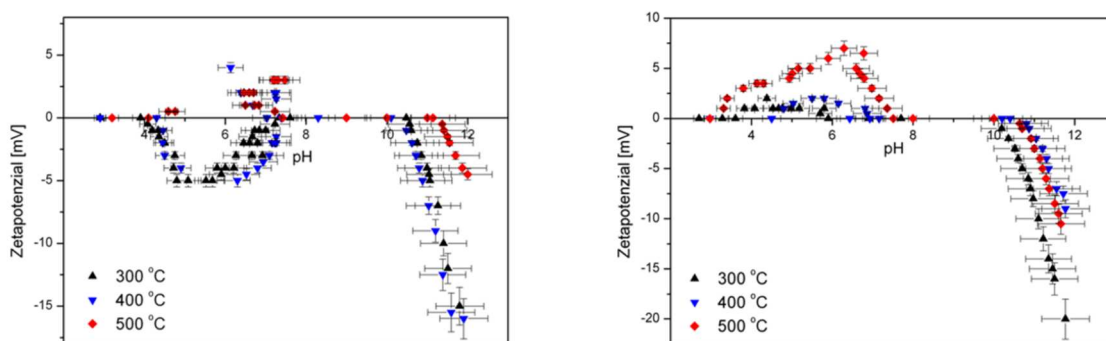


Abbildung 4.25: ESA-Messung von borat-/phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , präpariert mit 0,2 M (links) und 0,4 M ortho-Phosphorsäure (rechts). Proben getempert bei 300 °C (schwarz) , 400 °C (blau) und 500 °C (rot).

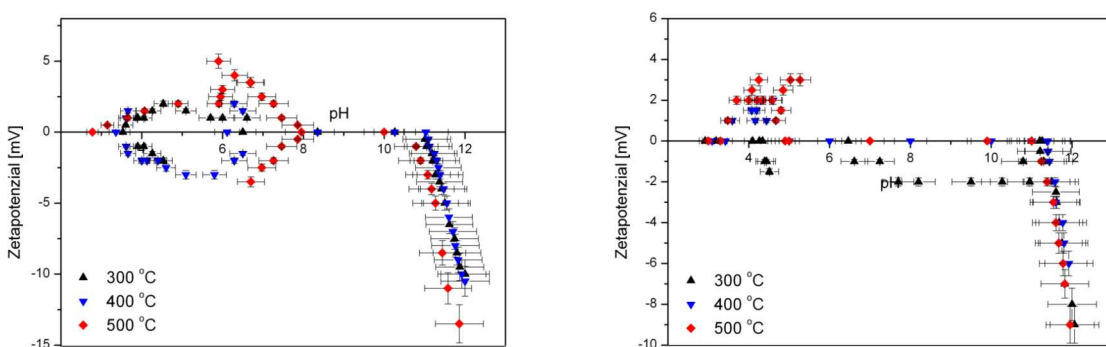


Abbildung 4.26: ESA-Messung von borat-/phosphatbeschichteten  $\text{YF}_3$ , präpariert mit 0,8 M (links) und 1,2 M ortho-Phosphorsäure (rechts). Proben getempert bei 300 °C (schwarz) , 400 °C (blau) und 500 °C (rot).

Die Oberflächenchemie des gemischt phosphat-/boratbeschichteten  $\text{YF}_3$  wurde auch mittels Laser-Licht-Elektrophorese charakterisiert. Die Abb. 4.27 links zeigt den Verlauf der Oberflächenladung mit dem pH-Wert für aus 0,8 M ortho-Phosphorsäure beschichtetes Material, das bei 400 °C getempert wurde, relativ zu frisch gereinigtem  $\text{YF}_3$ . Um den Unterschied zwischen den Referenzen ( $\text{YPO}_4$ ,  $\text{YF}_3$ ) und einzelnen Beschichtungen (Phosphat-, Boratbeschichtung) besser zu zeigen, sind die unterschiedlich beschichteten  $\text{YF}_3$ -Proben in einer Abbildung dargestellt. Der isoelektrische Punkt für gemischt beschichtetes Material liegt bei pH 6,4. Es wird deutlich, dass sich die Oberflächencharakteristik vom fluoridischen zum oxidischem Charakter durch Beschichtung verschiebt.

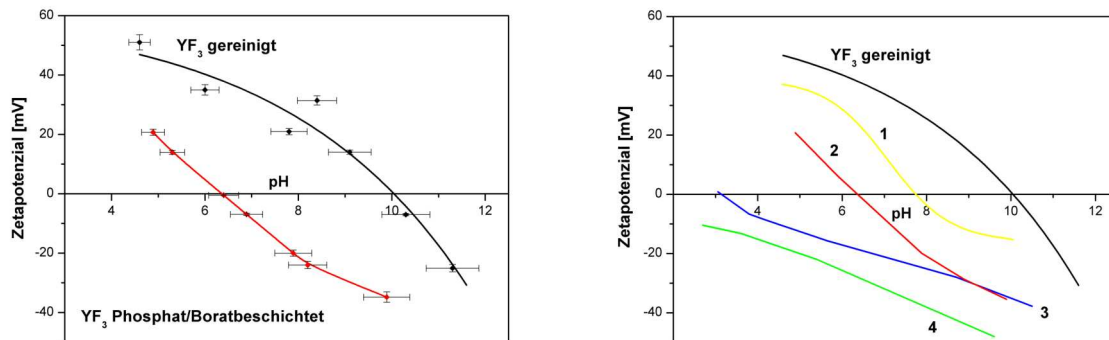


Abbildung 4.27: Zetapotenzial-Messung mittels Laser-Licht-Elektrophorese für aus 0,8 M ortho-Phosphorsäure gemischt beschichtetes  $\text{YF}_3$ , getempert bei 400 °C (links), Vergleich der Referenzen  $\text{YPO}_4$  (Kurve 3) und  $\text{YF}_3$  mit dem beschichteten  $\text{YF}_3$ : 1-boratbeschichtet, 2-phosphat-/boratbeschichtet, 4-phosphatbeschichtet (rechts).

#### 4.1.5 Sol-Gel-Verfahren

Als Alternative zu den beschriebenen einfachen nasschemischen Präzipitationsverfahren wurden Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Aluminiumphosphat- und Aluminiumborat-Systemen untersucht. Die Aluminiumboratbeschichtung wurde in Isopropanol (s. 3.5.2.1), die Aluminiumphosphatbeschichtung dagegen in Wasser durchgeführt (s. 3.5.2.2). Damit standen ein wässriges und ein nichtwässriges System zur Verfügung. Das ist von erheblicher Bedeutung, da eine Reihe von potenziell als Zweiphotonenleuchtstoff einsetzbaren Fluoriden hygroskopisch ist und daher nicht in wässriger Lösung zu beschichten ist.

#### 4.1.5.1 Aluminiumphosphat

Für das mit Aluminiumphosphat beschichtete  $\text{YF}_3$  wurden als Kontrollmöglichkeit der Schichtdicke die Behandlungstemperatur und die Beschichtungsdauer untersucht. Aus der chemischen Analyse wurden unter den beiden bereits beschriebenen Annahmen je nach Konzentration und Verfahrensvariante mittlere Schichtdicken für mit Aluminiumphosphat beschichtetes  $\text{YF}_3$  berechnet (s. Tab. 4.14). Die Schichtdicke lag im Bereich von 0,03 bis ca. 80 nm. Bei jeder Temperatur wurden zwischen 6 - 7 individuelle Experimente durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit (die Standardabweichung der Extinktion betrug  $\pm 0,6\%$ ) der Messung zu verifizieren. Aus der Tab. 4.14 kann man erkennen, dass die Proben, die bei 300 °C und 400 °C getem-

Tabelle 4.14: Phosphor-Analyse mittels Molybdän-Blau-Methode für aluminiumphosphatbeschichtetes  $\text{YF}_3$ . Annahmen:  $r = 1\ \mu\text{m}$  ( $A = 0,75\ \text{m}^2/\text{g}$ ) und  $A = 9,1\ \text{m}^2/\text{g}$ , s. Einleitung Kap. 4.

Temp. [°C]	P [mol/g $\text{YF}_3$ ]	h [nm] $A = 0,75\ \text{m}^2/\text{g}$	h [nm] $A = 9,1\ \text{m}^2/\text{g}$
300	$30 \cdot 10^{-5}$	42	3,5
	$18 \cdot 10^{-5}$	24	1,9
	$3,7 \cdot 10^{-5}$	5,1	0,4
	$24 \cdot 10^{-5}$	33	2,7
	$35 \cdot 10^{-5}$	48	4,0
	$44 \cdot 10^{-5}$	61	5,0
	$57 \cdot 10^{-5}$	79	6,5
400	$4,0 \cdot 10^{-5}$	5,5	0,4
	$10 \cdot 10^{-5}$	14	1,1
	$52 \cdot 10^{-5}$	71	5,8
	$26 \cdot 10^{-5}$	36	3,0
	$39 \cdot 10^{-5}$	54	4,4
	$18 \cdot 10^{-5}$	25	2,1
	$15 \cdot 10^{-5}$	21	1,7
500	$0,2 \cdot 10^{-5}$	0,3	0,0
	$0,4 \cdot 10^{-5}$	0,6	0,0
	$0,3 \cdot 10^{-5}$	0,4	0,0
	$0,3 \cdot 10^{-5}$	0,4	0,0
	$0,4 \cdot 10^{-5}$	0,6	0,0
	$5,1 \cdot 10^{-5}$	7,1	0,6

pert wurden, im Vergleich mit den bei 500 °C behandelten eine höhere Schichtdicke aufweisen. Daraus lässt sich schließen, dass die optimale Behandlungstemperatur maximal bis zu 400 °C reichen sollte. Die folgende Abbildung zeigt die Schichtdicke und gemessene Phosphorkonzentration in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer für die Probe, die bei 400 °C getempert wurde (s. Abb. 4.28). Die Schichtdicke wurde unter Annahme der spezifischen Oberfläche von  $9,1 \text{ m}^2/\text{g}$  berechnet. Es ist zu sehen, dass mit der Reaktionsdauer die Schichtdicke zunimmt.

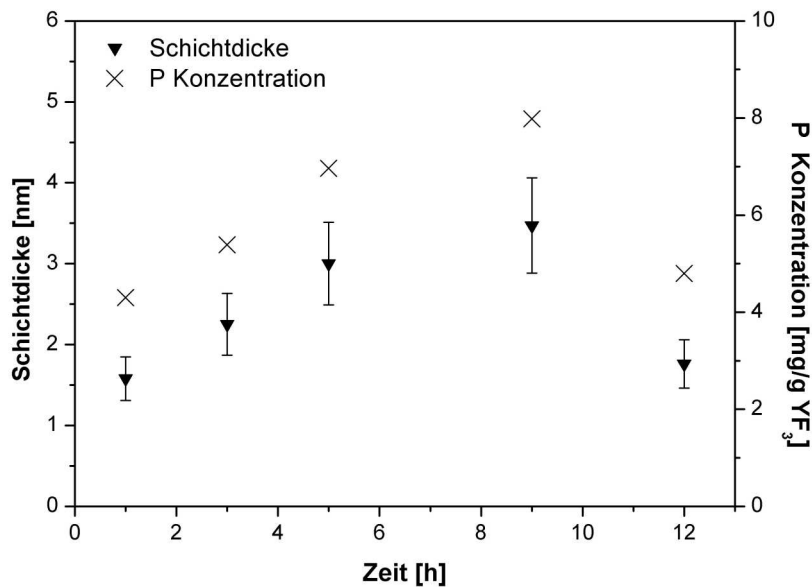


Abbildung 4.28: Schichtdicke und Konzentration des Phosphors versus Reaktionsdauer für aluminiumphosphatbeschichtetes  $\text{YF}_3$ . Annahme spezifische Oberfläche:  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Der Fehler für die Konzentration beträgt  $\pm 0,6 \%$  und ist damit kleiner als die Symbole in der Abbildung.

Der höchste Wert von ca. 3,5 nm ergibt sich für eine Zeit von 9 Stunden. Danach findet keine weitere Zunahme der Schichtdicke statt. Da die Reproduzierbarkeit der einzelnen Beschichtungsversuche gering ist, das Pulver zu Agglomeration neigt und die angenommenen Werte zur Ermittlung der Schichtdicke unsicher sind, ist es - wie auch bei den nasschemischen Verfahren besprochen - schwierig, eindeutige Aussagen bezüglich des Einflusses der möglichen Kontrollparameter festzulegen (s. Abschnitt 4.3).

Die ESA-Messungen für aluminiumphosphatbeschichtetes  $\text{YF}_3$  erwiesen sich, wie im Fall der nasschemischen Borat- und gemischten Phosphat-/Boratbeschichtung als schwierig (Mangel an kolloidchemischer Stabilität). In der Abb. 4.29 ist ein breiter Bereich zwischen pH 4 und 10 zu sehen, mit sehr geringer elektrischer Ladung. Der Verlauf der Oberflächenladung unterscheidet sich eindeutig vom fluoridischen Charakter. Jedoch ist die Ermittlung der Ladungsumkehr (isoelektrischer Punkt) unmöglich. Dafür erwies sich die Laser-Licht-Elektrophorese als erfolgreich. Die Abb. 4.30 stellt die Ergebnisse der Zetapotenzial-Messung für unterschiedlich getemperte aluminiumphosphatbeschichtete Proben im Vergleich zu den Referenzen ( $\text{YPO}_4$ ,  $\text{YF}_3$ ) dar. Für die Proben, die bei gleicher Temperatur behandelt wurden, sind die gemessenen Schichtdicken angegeben, die unter Annahme einer spezifischen Oberfläche von  $9,1 \text{ m}^2/\text{g}$  berechnet wurden. Die einzelnen Kurven zusammen mit den aufgetragenen Fehlern befinden sich im Anhang (s. Abb. 7.13). Aus dem Verlauf der Oberflächenladung ist eindeutig, dass die Oberflächencharakteristik vom fluoridischen zum oxidischen Charakter variiert. Der isoelektrische Punkt für die Probe, die bei  $400^\circ\text{C}$  getempert wurde und eine Schichtdicke von  $14 \text{ nm}$  besitzt, liegt bei pH 7,5. Für eine andere Probe, die bei der selben Temperatur behandelt wurde und eine Schichtdicke von ca.  $6 \text{ nm}$  aufweist, kann keine Ladungsumkehr festgestellt werden (s. Abb. 4.30 Kurve 3). Allerdings ist der Verlauf der Oberflächenladung mit dem der Referenz ( $\text{YPO}_4$ ) vergleichbar. Für die Proben, welche bei  $500^\circ\text{C}$  ge-

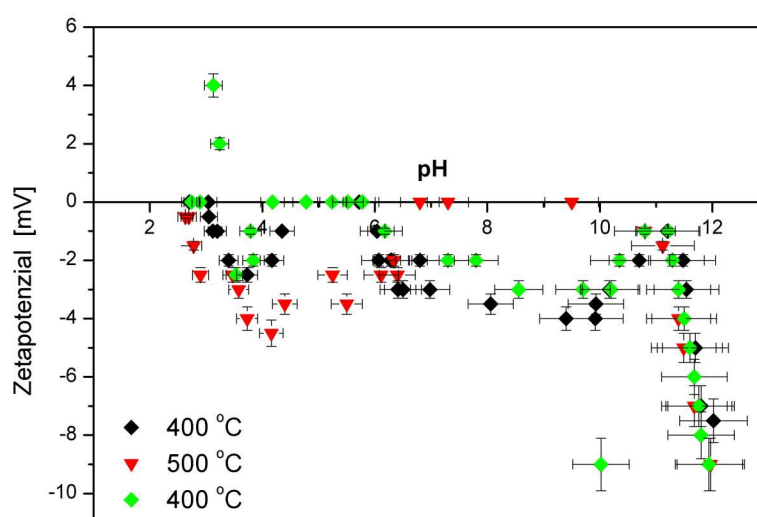


Abbildung 4.29: ESA-Messung von aluminiumphosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , getempert bei  $400^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$ .

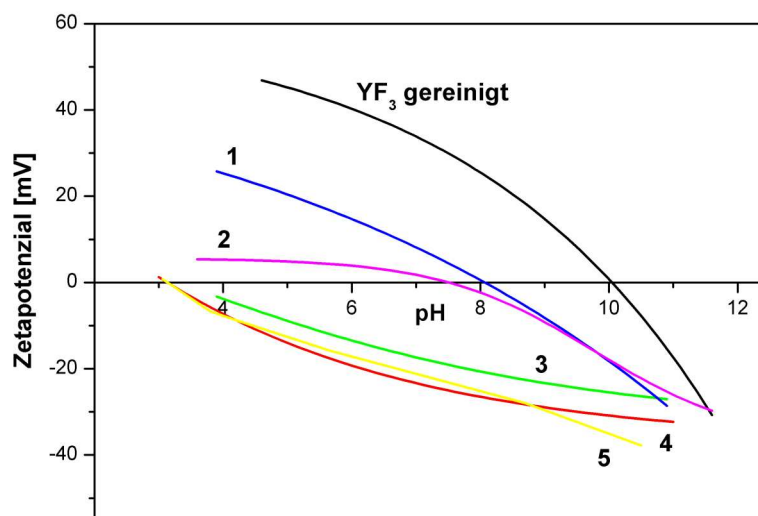


Abbildung 4.30: Zetapotenzial-Messung von aluminiumphosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$  mittels LLE. Referenzen:  $\text{YPO}_4$ -5,  $\text{YF}_3$ ; Proben getempert bei  $400^\circ\text{C}$  - 2 ( $h = 14\text{ nm}$ ) und 3 ( $h = 6\text{ nm}$ ), bei  $500^\circ\text{C}$  - 1 ( $h = 0,6\text{ nm}$ ) und 4 ( $h = 7\text{ nm}$ ). Annahme:  $A = 9,1\text{ m}^2/\text{g}$ .

tempert wurden, liegen die isoelektrischen Punkte bei pH 8 ( $h = 0,6\text{ nm}$ ) und 3,1 ( $h = 7\text{ nm}$ ). Die letzte Probe zeigt einen Ladungsverlauf, der dem bei einer reinen phosphatierten Oberfläche am ähnlichsten ist (I.E.P.  $\text{YPO}_4$  beträgt 3,1).

Die Beurteilung der Strukturmodifikation der Beschichtungskomponenten für aluminiumphosphatbeschichtetes  $\text{YF}_3$  wurde mit Festkörper-NMR durchgeführt. Die Abb. 4.31 zeigt die  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren der bei  $400^\circ\text{C}$  getemperten Probe. Die chemischen Verschiebungen aus dem  $^{27}\text{Al}$ -Spektrum zeigen, dass überwiegend sechsfach-koordiniertes Aluminium,  $\text{Al}(6)$ -( $\delta = -10\text{ ppm}$ ), vorliegt. Daneben liegen noch in geringerer Menge Anteile von  $\text{Al}(5)$ -( $\delta = 16\text{ ppm}$ ) und  $\text{Al}(4)$ -( $\delta = 44\text{ ppm}$ ) vor [Zha06]. Das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum zeigt ein sehr breites Maximum bei  $-5\text{ ppm}$ . Diese chemische Verschiebung ist für Aluminiummetaphosphat typisch [Zha06], und die Breite des Peakes deutet auf nicht kristalline Struktur hin. Das bedeutet, dass es sich beim Pulver, das mit kolloidchemisch erzeugtem Aluminiumphosphat beschichtet wurde, in der Beschichtung um ein amorphes Produkt handelt, das in verschiedene sub-Spezies zerfällt. Diese sind teilweise auch Fluor-koordiniert. Das deutet auf partielle Bildung von Fluorophosphaten (wie schon bei der Diskussion der XPS-Ergebnisse vermutet) und spricht für gute

Haftung der Deckschichten.

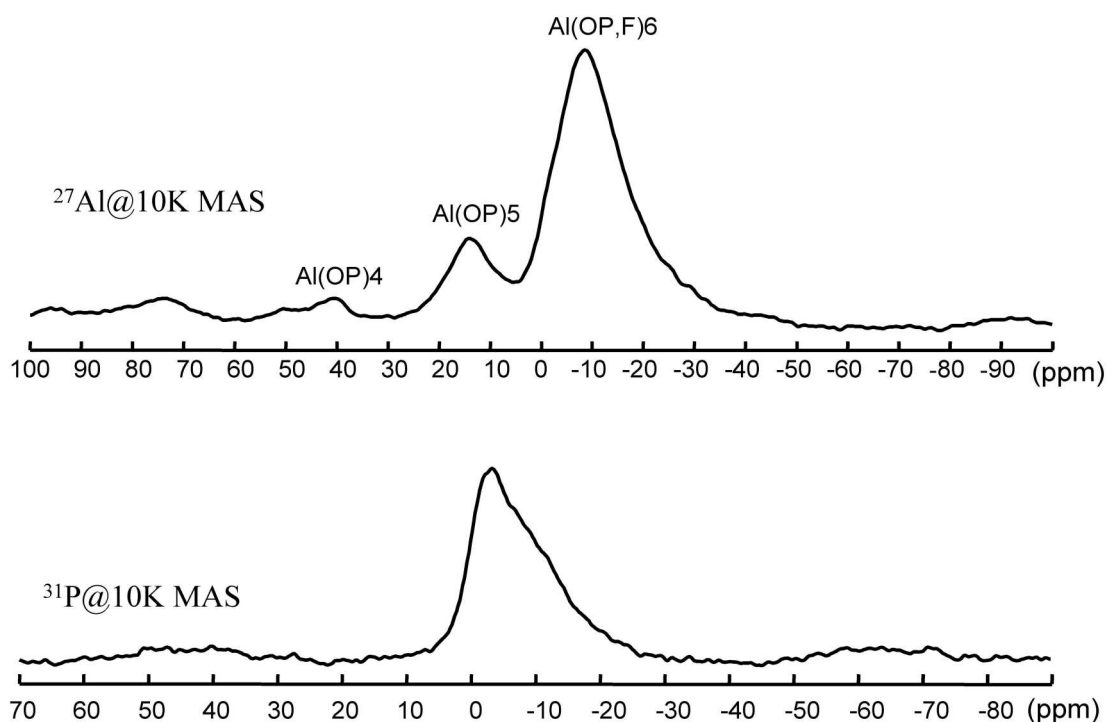


Abbildung 4.31: MAS-NMR-Spektren (400MHz, 10K MAS) an aluminiumphosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , getempert bei 400 °C;  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR (oben) und  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR (unten).

#### 4.1.5.2 Aluminiumborat

Für das aluminiumboratbeschichtete  $\text{YF}_3$ , das bei 400 °C getempert wurde, ist ebenfalls die Kontrollmöglichkeit der Schichtdicke durch die Reaktionsdauer untersucht worden. Die Schichtdicke wurde unter Annahme einer spezifischen Oberfläche, die  $9,1 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt, berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 4.32 dargestellt, in denen die Abhängigkeit der gemessenen Borkonzentration und Schichtdicke gegen die Zeit (Reaktionsdauer) in Stunden aufgetragen ist. Auch in dieser Variante der kolloidchemischen Beschichtungsverfahren nimmt die Schichtdicke mit der Zeit zu und nach 9 Stunden erreicht sie ihr Maximum mit ca. 0,6 nm. Diese schwach ausgeprägte Korrelation lässt den Schluss zu, dass für Aluminiumboratbeschichtungen die Schichtdicke über die Reaktionsdauer in gewissem Maße zu kontrollieren.



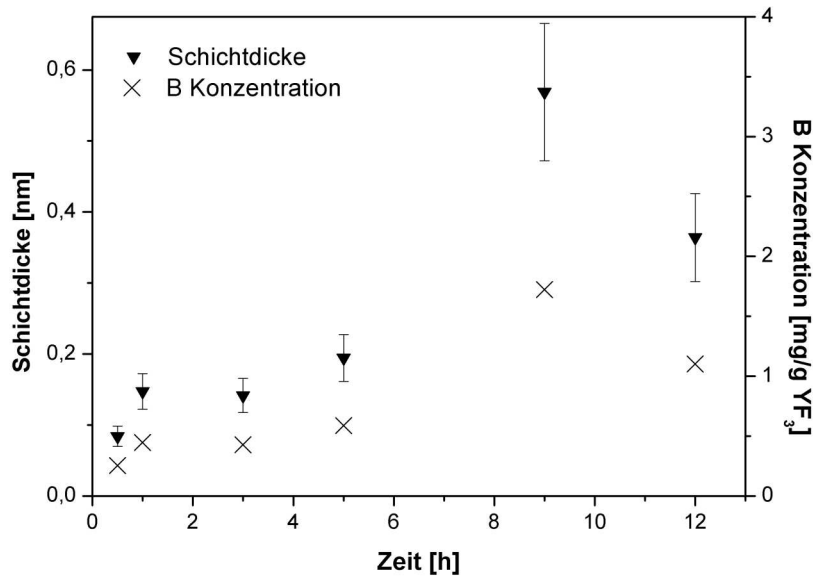


Abbildung 4.32: Schichtdicke und Konzentration des Bors versus Reaktionsdauer für bei 400 °C getempertes aluminiumboratbeschichtetes YF<sub>3</sub>. Annahme: A = 9,1 m<sup>2</sup>/g). Der Fehler für die Konzentration beträgt ±0,6 % und ist damit kleiner als die Symbole in der Abbildung.

Auch die Auswirkung der Behandlungstemperatur auf das mit Aluminiumborat beschichtete YF<sub>3</sub> wurde als Kontrollmöglichkeit der Schichtdicke erprobt. In der Tab. 4.15 ist die aus der chemischen Boranalyse berechnete Schichtdicke zusammengestellt. Für jede Temperatur wurden jeweils 6 individuelle Experimente durchgeführt um die Reproduzierbarkeit (die Standardabweichung der Extinktion betrug ±0,6 %) der Messung zu verifizieren (s. Abschnitt 4.3). Die berechnete Schichtdicke für YF<sub>3</sub> mit kolloidchemisch beschichtetem Aluminiumborat liegt zwischen 0,1 und 13 nm. Beim Vergleich der höchsten Werte der Schichtdicken für unterschiedlich thermisch behandelte Proben zeigte sich, dass die Temperatur keine wesentliche Auswirkung auf die Schichtdicke aufweist.

Bei der Oberflächencharakteristik mittels ESA-Messungen sind Probleme bezüglich der Suspensionstabilität aufgetreten. Allerdings konnten im Vergleich zu den anderen beschichteten Proben (Borat-, nasschemische Phosphat-/Borat-, Aluminiumphosphatbeschichtung) nach dem Anpassen der Messpunkte mit einer Boltzmann-Funktion ( $y = [(A_1 - A_2) / (1 + e^{(x - x_0)/dx})] + A_2$ ) die isoelektrischen Punkte ermittelt werden. Die Abb. 4.33 zeigt Ergebnisse der ESA-Messungen von alumi-

Tabelle 4.15: Bor-Analyse mittels der Azomethin-H-Methode für aluminiumboratbeschichtetes  $\text{YF}_3$ . Schichtdicke berechnet mit der Annahmen:  $r = 1 \mu\text{m}$  ( $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$ , s. Einleitung Kap. 4.

Temp. [°C]	B [mol/g $\text{YF}_3$ ]	h [nm] $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$	h [nm] $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$
300	$25 \cdot 10^{-5}$	11	0,8
	$14 \cdot 10^{-5}$	5,9	0,5
	$0,4 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,0
	$26 \cdot 10^{-5}$	11	0,9
	$3,3 \cdot 10^{-5}$	1,4	0,1
	$6,3 \cdot 10^{-5}$	2,7	0,2
400	$19 \cdot 10^{-5}$	8,4	0,7
	$24 \cdot 10^{-5}$	10	0,8
	$16 \cdot 10^{-5}$	6,9	0,5
	$5,4 \cdot 10^{-5}$	2,3	0,2
	$3,5 \cdot 10^{-5}$	1,5	0,2
	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,8	0,1
500	$0,3 \cdot 10^{-5}$	0,9	0,1
	$31 \cdot 10^{-5}$	13	1,1
	$0,5 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,0
	$6,4 \cdot 10^{-5}$	2,8	0,2
	$3,1 \cdot 10^{-5}$	1,3	0,1
	$29 \cdot 10^{-5}$	12	1,0

niumboratbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , das bei 400 °C und 500 °C getempert wurde. Die Ladungsumkehr für Proben, die bei 400 °C getempert wurden, liegt bei pH 8,5 (Schichtdicke ca. 7 nm) und für die Temperatur von 500 °C bei pH 8 (Schichtdicke ca. 12 nm) und 9,2 ( $h = 3 \text{ nm}$ ). Die Schichtdicke wurde berechnet mit der Annahme einer spezifischen Oberfläche von  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Diese Werte entsprechen dem Wert der  $\text{YBO}_3$ -Referenz (s. Abb. 4.21), deren gemessener Wert des isoelektrischen Punktes bei etwa pH 9 liegt. Auch der Vergleich mit der Literaturangabe von pH 8,5 deutet auf eine Übereinstimmung hin (s. Anhang Tab. 7.3).

Die Laser-Licht-Elektrophorese führt zu denselben Ergebnissen. Der isoelektrische Punkt für aluminiumboratbeschichtetes  $\text{YF}_3$ , das bei 400 °C getempert wurde, liegt bei pH 8,3 (s. Abb. 4.34).

Beide Untersuchungsmethoden zeigen durch Bestimmung des Verlaufes der Oberflächenladung mit dem pH-Wert, dass sich die Oberflächen der Fluorid-Partikel nach

der Behandlung vergleichbar mit der Boratreferenz verhalten.

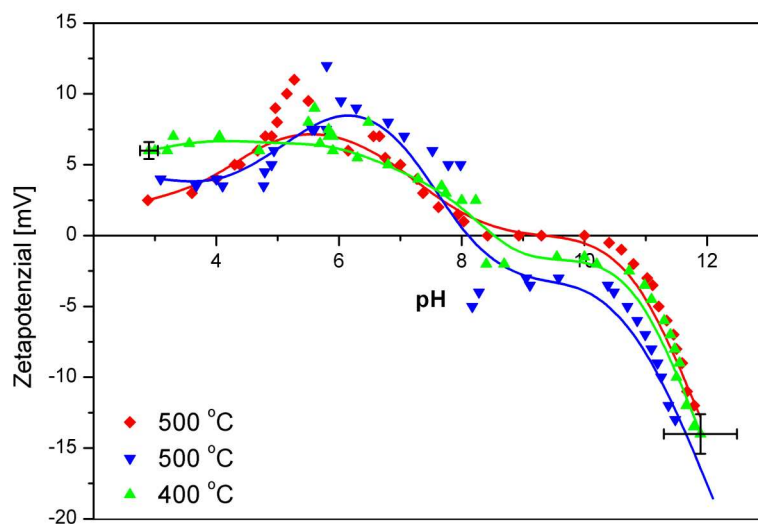


Abbildung 4.33: ESA-Messung von aluminiumboratbeschichtetem  $\text{YF}_3$ . Proben getempert bei 400 °C und 500 °C. Für die Fehler - s. Abb. 3.1.

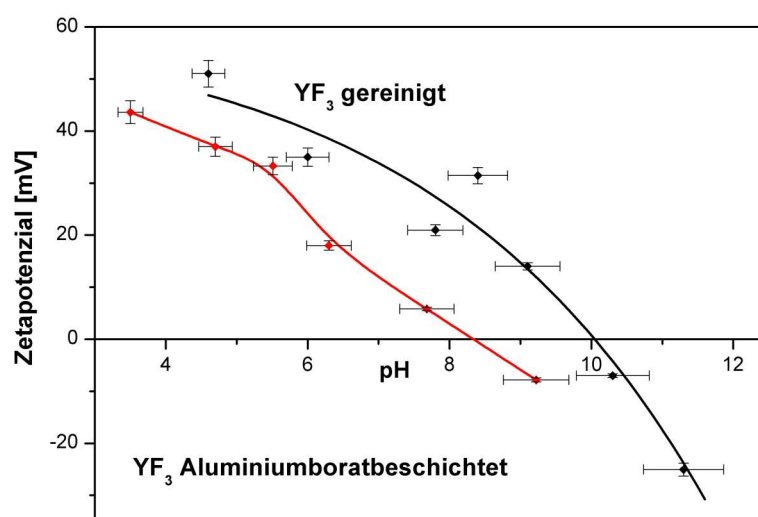


Abbildung 4.34: Zetapotenzial mittels Laser-Licht-Elektrophorese von aluminiumboratbeschichtetem  $\text{YF}_3$ . Probe getempert bei 400 °C.

#### 4.1.5.3 Gemischte Sol-Gel- und Sol-Gel-/nasschemische Beschichtung

Die Kombination der beiden kolloidchemischen Beschichtungsverfahren führte zu gemischten Aluminiumphosphat-/Aluminiumboratbeschichtungen. Diese ließen sich auch sequenziell erzeugen. Die erste Stufe der Beschichtung wurde mit dem Temper-Schritt bei 400 °C abgeschlossen. Nach dem Auftrag des zweiten Materials wurde jeweils bei 300 °C und 400 °C getempert.

Die folgende Tabelle stellt die aus der chemischen Analyse nach Gl. 3.3 berechnete Schichtdicke zusammen (s. Tab. 4.16). Dabei handelt es sich im Fall der ersten zwei Zeilen um eine Aluminiumphosphat-/Aluminiumboratbeschichtung (AlP-AlB) und danach folgt eine Aluminiumborat-/Aluminiumphosphatbeschichtung (AlB-AlP). Die Schichtdicke liegt im Bereich von 1,1 bis ca. 41 nm. Für jede Behandlungstemperatur wurden jeweils 3 individuelle Experimente durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit (die Standardabweichung der Extinktion betrug  $\pm 0,6$  %) der Messung zu verifizieren.

Der Vergleich mit den dargestellten Angaben für unterschiedlich präparierte Proben lässt den Schluss zu, dass die Temperatur keine große Wirkung auf die Schichtdicke aufweist, da die Differenzen nur gering sind, auch vor dem Hintergrund der unsi-

Tabelle 4.16: Schichtdicke aus der Phosphor- und Bor-Analyse für gemischte Sol-Gel-Aluminiumphosphat-/Aluminiumboratbeschichtungen des  $\text{YF}_3$ . Annahmen:  $r = 1 \mu\text{m}$  ( $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$ , s. Einleitung Kap. 4.

Besch.	Temp. [°C]	P [mol/g $\text{YF}_3$ ]	B [mol/g $\text{YF}_3$ ]	h [nm] $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$	h [nm] $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$
AlP-AlB	300	$14 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	13	1,1
		$18 \cdot 10^{-5}$	$16 \cdot 10^{-5}$	32	2,6
		$18 \cdot 10^{-5}$	$21 \cdot 10^{-5}$	34	2,8
AlP-AlB	400	$19 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	31	2,6
		$19 \cdot 10^{-5}$	$17 \cdot 10^{-5}$	33	2,7
		$19 \cdot 10^{-5}$	$24 \cdot 10^{-5}$	36	3,0
AlB-AlP	300	$13 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	19	1,5
		$17 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	24	1,9
		$21 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	30	2,5
AlB-AlP	400	$14 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	20	1,7
		$19 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	27	2,2
		$29 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	41	3,4

chenen Annahmen zur verfügbaren Partikeloberfläche (s. Abschnitt 4.3). Die Ermittlung der Oberflächencharakteristik mit der ESA-Methode im Fall der gemischten kolloidchemisch erzeugten Beschichtungen erwies sich als schwierig, da mangelnde Stabilität der Suspensionen zu beobachten war. In der folgenden Abbildung sind die Messdaten für unterschiedlich präparierte Proben aufgetragen (s. Abb. 4.35). Die Ergebnisse zeigen einen breiten Bereich niedriger Oberflächenladung zwischen pH 4 und 10. Für die Proben, die mit Aluminiumphosphat/Aluminiumborat beschichtet wurden, scheint eine genaue Ermittlung der Ladungsumkehr kaum möglich zu sein. Wenn man aber den Verlauf im saurem pH-Bereich (3 - 5) nicht in Betracht zieht, so kann festgestellt werden, dass die isoelektrischen Punkte bei pH 7 (Tempern bei 400 °C) und etwa pH 9 (Tempern bei 300 °C) liegen (s. Abb. 4.35 links). Diese Werte wiederum sind vergleichbar mit der Oberflächencharakteristik des reinen  $\text{YBO}_3$  (I.E.P. ermittelt in dieser Arbeit pH = 9 und Literaturwert-8,5). Daraus folgt, dass es plausibel scheint für die hier untersuchten Materialien anzunehmen, dass die äußere Beschichtung vor allem aus Aluminiumborat besteht, da die Oberfläche mit Boratcharakteristik versehen wurde. Im Fall der gemischten Aluminiumborat-/Aluminiumphosphatbeschichtung liegt der isoelektrische Punkt für die Probe, die bei 400 °C getempert wurde, bei pH 5. Dieser Wert ähnelt dem Wert vom  $\text{YPO}_4$  (I.E.P.- 3,1) bzw.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (I.E.P.- 4,1) (s. Abb. 4.35 rechts). Dies würde bedeuten, dass die äußerste Schicht für dieses Material hauptsächlich aus Aluminiumphosphat besteht. Für die bei 500 °C behandelte Probe findet man die Ladungsumkehr zwischen pH 6 und 7, was sich eindeutig weder dem Yttriumborat noch dem Yttriumphosphat bzw. dem Calciumphosphat zuordnen lässt. Allerdings ist dieser Wert

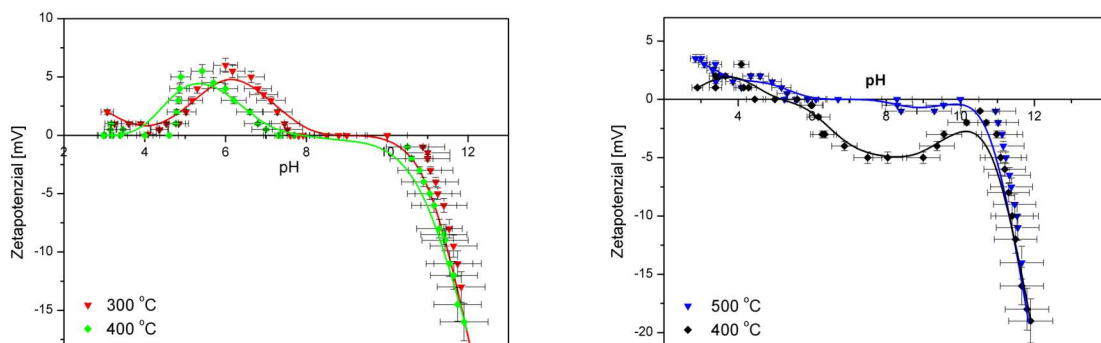


Abbildung 4.35: ESA-Messung von mit Aluminiumphosphat/Aluminiumborat- (links) und Aluminiumborat/Aluminiumphosphat beschichtetem  $\text{YF}_3$ .

mit dem Wert von rein nasschemisch präpariertem phosphat-/boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , der mittels Laser-Licht-Elektrophorese ermittelt wurde, vergleichbar (s. Abb. 4.27 links). Daraus lässt sich schliessen, dass an der Oberfläche eine Beschichtung erzeugt wurde, die als gemischt bezeichnet werden kann.

Die semiquantitative Bestimmung der Oberflächenchemie gemischter Sol-Gel-Beschichtungen wurde mittels Intensitäts-Tiefenprofilen, die mit SNMS gemessen wurden, durchgeführt. Die folgende Abbildung zeigt die gemessenen Tiefenprofile für das aluminiumphosphat-/aluminiumboratbeschichtete  $\text{YF}_3$ , das bei 400 °C getempert wurde. Die Elemente der Beschichtung (Al, P, B, O) zusammen mit dem Fluor wurden relativ zum Yttriumsignal dargestellt (s. Abb. 4.36 rechts). Aus dieser Abbildung wurde, wie in Abschnitt 4.1.1 besprochen, der 20 %-Wert der maximalen Phosphor-Intensität abgelesen und nach Gl. 2.1 auf die Schichtdicke umgerechnet. Die so ermittelte Schichtdicke beträgt etwa 13 nm ( $t = 38$  s).

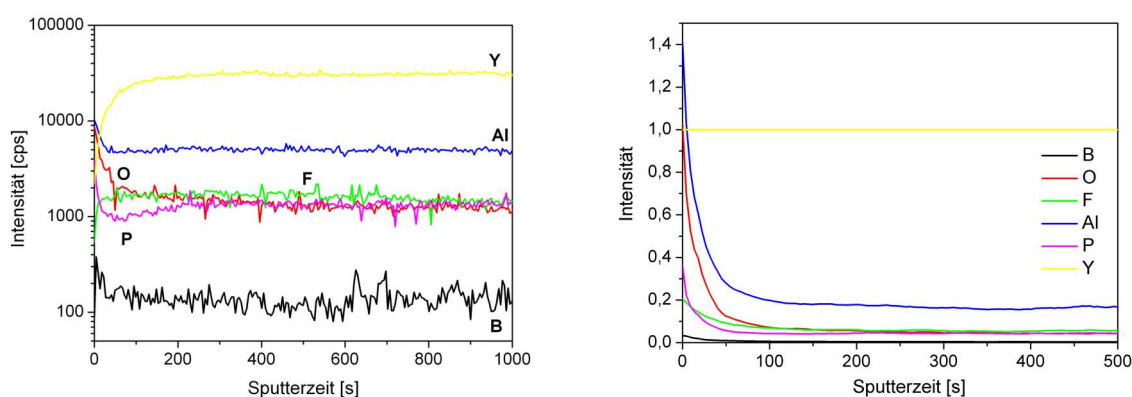


Abbildung 4.36: Tiefenprofile von aluminiumphosphat-/aluminiumboratbeschichtetem  $\text{YF}_3$  (links) und die Darstellung der B-,O-,F-,Al-,P-Signale relativ zu Yttrium (rechts).

Es wurden auch gemischte Beschichtungen, die das Sol-Gel- und nasschemische Verfahren miteinander kombinieren, mit SNMS-Messungen untersucht. Für so präparierte Proben wurde 400 °C als Behandlungstemperatur eingesetzt, sowohl für Zwischenstufen als auch für das abschließende Tempern. Die folgenden Abbildungen zeigen Intensitäts-Tiefenprofile für aluminiumphosphat-/boratbeschichtetes (s. Abb. 4.37) und phosphat-/aluminiumboratbeschichtetes  $\text{YF}_3$  (s. Abb. 4.38). Im Falle der ersten Probe handelt es sich um ein Material, das zuerst mit dem Sol-Gel und im zweiten Schritt mit dem nasschemischen Verfahren bedeckt wurde. Es wurde bereits vermutet, dass diese Kombination zum Abwaschen der Aluminiumphosphat-

bzw. Aluminiumboratschicht führt (s. Abschnitt 3.5.2.3). Um dies nachzuprüfen, wurden die Versuche durchgeführt. Die Tiefenprofile des aluminiumphosphat-/boratbeschichteten  $\text{YF}_3$  zeigen, dass an der Oberfläche neben Bor und Sauerstoff auch Phosphor und Aluminium zu finden sind (s. Abb. 4.37). Die ermittelte Schichtdicke unter den oben beschriebenen Annahmen beträgt 12,6 nm ( $t = 36$  s). Daraus lässt sich schließen, dass die Sol-Gel-Schicht nicht gelöst wird, und somit erwies sich auch dieses Verfahren als anwendbar. Aus der Abb. 4.38 wurde die Schichtdicke für das phosphat-/aluminiumboratbeschichtete  $\text{YF}_3$  berechnet; sie liegt bei etwa 4 nm

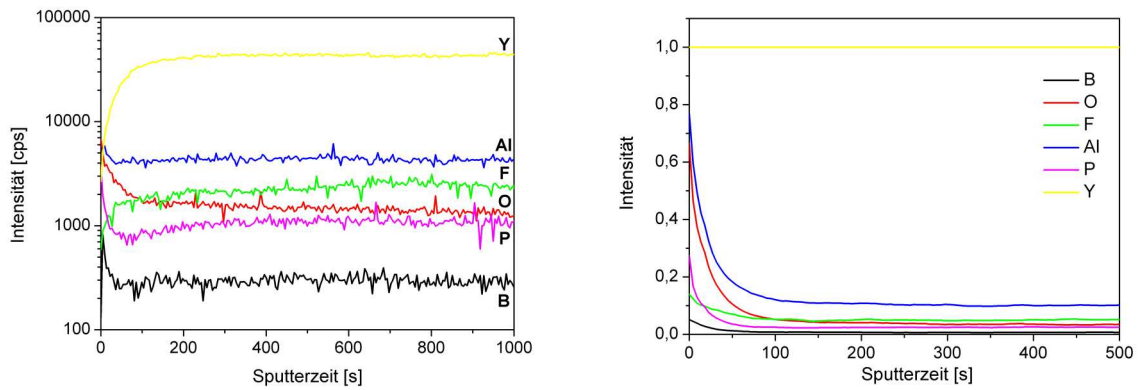


Abbildung 4.37: Tiefenprofile von aluminiumphosphat-/boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$  (links) und Darstellung der B-, O-, P-, Al-, F-Signale relativ zu Yttrium (rechts).

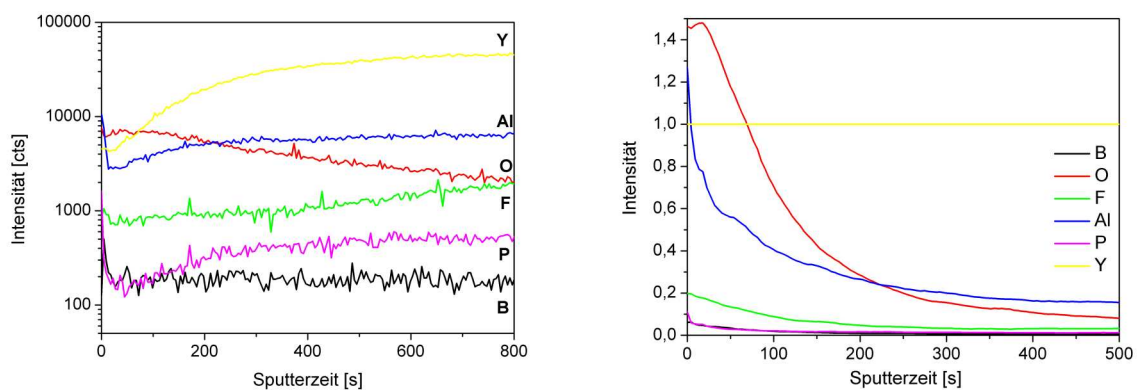


Abbildung 4.38: Tiefenprofile von phosphat-/aluminiumboratbeschichtetem  $\text{YF}_3$  (links) und Darstellung der B-, O-, P-, Al-, F-Signale relativ zu Yttrium (rechts).

( $t=10$  s). Es muss aber erwähnt werden, dass die hier verwendete Annahme (20 %-Wert), die einen Vergleich der unterschiedlich beschichteten Proben relativ zu Referenz ermöglicht, sehr willkürlich ist.

In der Tab. 4.17 ist die aus den Ergebnissen der chemischen Analyse (nach Gl. 3.3) berechnete Schichtdicke (unter den beiden üblichen Annahmen) für gemischte mit Sol-Gel- und nasschemischen Verfahren beschichtete Materialien zusammengestellt. Bei jeder Kombination der Beschichtungen wurden jeweils 2 individuelle Experimente durchgeführt. Die Abkürzung AlP entspricht dabei dem Sol-Gel-Aluminiumphosphat-Verfahren, AlB dem Sol-Gel-Aluminiumborat-Verfahren, Borat der nasschemischen Boratbeschichtung und Phosphat der nasschemischen Phosphatbeschichtung. Die Schichtdicke liegt im Bereich von 0,3 bis 82 nm. Wie bei den anderen (einfach und gemischten) Bedeckungen schwanken auch hier die Schichtdicken von Versuch zu Versuch ganz stark (s. Abschnitt 4.3). Ein Zusammenhang zwischen pH-Wert der Lösung und Schichtdicke besteht nicht.

Aus der Tabelle ist zu sehen, dass die höchsten Werte der Schichtdicke für Proben, die zuerst mit Aluminiumphosphat und im zweiten Schritt, mittels nasschemischer Verfahren, mit Phosphat bzw. Borat bedeckt wurden, zuzuordnen sind.

Tabelle 4.17: Phosphor- und Bor-Analyse für gemischte Sol-Gel- und nasschemische Beschichtung des  $\text{YF}_3$ . Annahmen: mittlerer Partikelradius  $r = 1 \mu\text{m}$  ( $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bzw. spezifische Oberfläche  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$ , s. Einleitung Kap. 4.

Beschichtung	P [mol/g $\text{YF}_3$ ]	B [mol/g $\text{YF}_3$ ]	h [nm] $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$	h [nm] $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$
Borat-	-	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,9	0,1
AlB-	-	$0,7 \cdot 10^{-5}$	0,7	0,1
AlB-	-	$0,8 \cdot 10^{-5}$	0,4	0,0
Borat	-	$0,2 \cdot 10^{-5}$	0,3	0,0
Phosphat-	$2,7 \cdot 10^{-5}$	-	3,8	0,3
AlP	$2,8 \cdot 10^{-5}$	-	4,0	0,3
AlP-	$40 \cdot 10^{-5}$	-	55	4,6
Phosphat	$60 \cdot 10^{-5}$	-	82	6,8
AlP-	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	14	1,1
Borat	$43 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	60	4,9
Phosphat-	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	3,8	0,3
AlB	$17 \cdot 10^{-5}$	$12 \cdot 10^{-5}$	29	2,4



Das bestätigt die Aussagen, die bei der Diskussion der Tiefenprofile gemacht wurden, dass diese Kombination in dieser Reihenfolge möglich ist und einen Zugang zur gemischten Beschichtung bietet.

#### 4.1.6 Vergleich der oxidischen Beschichtung

Als Nächstes wird der Vergleich der Ergebnisse für die untersuchten oxidischen Beschichtungen des  $\text{YF}_3$  dargestellt. Diese sind in der folgende Tabelle zusammengestellt. Da die Abscheiderate beim CVD-Verfahren zu gering war, wurden diese Proben nicht berücksichtigt. Die Kontrollmöglichkeit der Schichtdicke mit der Temperatur ist nicht in Betracht gezogen worden, weil diese bereits in vorherigen Abschnitten ausführlich besprochen wurde. Die aus der chemischen Analyse berechnete

Tabelle 4.18: Zusammenstellung der Ergebnisse für oxidische Beschichtung vom  $\text{YF}_3$ . Annahme:  $r = 1 \mu\text{m}$  ( $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$ , s. Einleitung Kap. 4.

Beschichtung	h [nm] $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$	h [nm] $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$	ESA/ I.E.P	LLE/ I.E.P	h [nm] SNMS
nasschem. Phosphat	0,7-72	bis 6	Oxid 4; 4,8; 5	Oxid -	5
nasschem. Borat	0,4-14	bis 1,2	Oxid -	Oxid 7,9	-
nasschem. gemischt	0,9-74	bis 6	Oxid -	Oxid 6,4	-
Sol-Gel AlP	0,4-79	bis 6,5	Oxid -	Oxid 3; 7,7; 8	-
Sol-Gel AlB	0,2-13	bis 1,1	Oxid 8; 8,5; 9	Oxid 8,3	-
Sol-Gel AlP-AlB gemischt	13-36	1,1-3	Oxid 8; 9	-	13
Sol-Gel AlB-AlP gemischt	19-41	1,5-3,4	Oxid 5; 7	-	
Sol-Gel/nasschem. gemischt	0,4- 82	bis 7	-	-	13
nasschem./Sol-Gel gemischt	0,7-29	bis 2,4	-	-	4

Tabelle 4.19: Zusammenstellung der isoelektrischen Punkte für Referenzen, die in dieser Arbeit mittels ESA- bzw. LLE-Messungen ermittelt wurden, sowie die Literaturwerte.

Material	ESA	LLE	Literatur
YF <sub>3</sub>	6,7	6	-
YF <sub>3</sub> gereinigt	12	10	-
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,8	-	-
YPO <sub>4</sub> :Bi	-	3	4,5
YBO <sub>3</sub>	9	-	8,5
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,4	-	9,1

Schichtdicke ( $h$ ) ist für beide Grenzzannahmen angegeben ( $r = 1 \mu\text{m}$  d.h.  $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$ , s. Einleitung Kap. 4). Um besser die Unterschiede zwischen den Präparationsverfahren zu erkennen, wurden diese Werte gerundet. In den Ergebnissen der Zetapotenzial-Messung, die sowohl aus der ESA-Methode als auch aus der Laser-Licht-Elektrophorese (LLE) stammen, wurde der Oberflächencharakter der gemessenen Materialien angegeben (z.B. Oxid wenn der Verlauf der Oberflächenladung mit dem oxidischen Charakter vergleichbar ist) und gegebenenfalls, wo es möglich war, die ermittelten isoelektrischen Punkte (I.E.P.). Zum Vergleich ist in der Tab. 4.19 auch die Zusammenstellung der in dieser Arbeit mittels ESA- bzw. Laser-Licht-Elektrophorese (LLE) ermittelten isoelektrischen Punkte für Referenzmaterialien dargestellt. Die Ergebnisse, die unter allen festgelegten Annahmen ermittelt wurden, ermöglichen den relativen Vergleich der unterschiedlich präparierten Proben.

Aus den in der Tab. 4.18 berechneten mittleren Schichtdicken ist zu sehen, dass die Bedeckung für die Boratbeschichtung, die sowohl mit nasschemischen als auch mit Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde, die niedrigste Schichtdicke besitzt. Der höchste Wert für eine nasschemische Boratbeschichtung liegt bei  $h = 14 \text{ nm}$ , berechnet unter der Annahme  $r = 1 \mu\text{m}$  ( $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bzw.  $h = 1,2 \text{ nm}$  für  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Diese Werte liegen nah an denen des mit Aluminiumborat beschichteten YF<sub>3</sub>: höchste Schichtdicke  $h = 13$  für  $r = 1 \mu\text{m}$  ( $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bzw.  $h = 1,1 \text{ nm}$  für  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die höchsten Werte sind für nasschemische Phosphat-, nasschemische gemischte Phosphat-/ Borat-, Sol-Gel-Aluminiumphosphat- und gemischte Sol-Gel-/nasschemische Beschichtung zu finden. Die höchsten ermittelten Schichtdicken für diese Materialien liegen im Bereich vom 72 bis 82 nm für Partikelradius  $r = 1 \mu\text{m}$  bzw. 6 bis 7 nm für  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Für die Proben, die mit dem gemischten Sol-Gel-Verfahren beschichtet wurden, liegt die höchste Schichtdicke bei

ca. 40 nm (berechnet unter der Annahme ( $r = 1 \mu\text{m}$ )  $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bzw. 3 nm für  $A = 9,1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Daraus folgt, dass die einfache Boratbeschichtung (nasschemisch oder Sol-Gel), die ohne Kombination mit den anderen Verfahren präpariert wurde, zu den dünnsten Schichten führt. Alle anderen Methoden erzeugen eine oxidische Beschichtung, die dicker ist.

Bei allen hier untersuchten oxidischen Beschichtungen des  $\text{YF}_3$ , die sowohl mittels nasschemischen als auch Sol-Gel-Verfahren und deren Mischungen aufgebracht wurden, ist ein oxidischer Charakter der Oberfläche nachgewiesen (I.E.P. und Verlauf der Oberflächencharakteristik unterscheiden sich eindeutig vom frisch gereinigten  $\text{YF}_3$ ). In manchen Fällen sind die aufgetretenen Schwierigkeiten mit der Ermittlung der Ladungsumkehr auf die Probleme mit Agglomerationsprozessen und somit mit der Stabilität der Suspension zurückzuführen. Die angegebenen Werte der isoelektrischen Punkte sind mit den Referenzen und Literaturwerten vergleichbar. Die detaillierte Diskussion der Oberflächencharakteristik befindet sich in den vorherigen Abschnitten, die den entsprechenden Beschichtungen zugeordnet sind.

Es wurde auch versucht, die aus den SNMS-Messungen zumindest abgeschätzten Schichtdicken der Beschichtungen mit denen aus der chemischen Analyse (berechnet unter den beiden Annahmen) ermittelten mittleren Schichtdicken zu vergleichen.

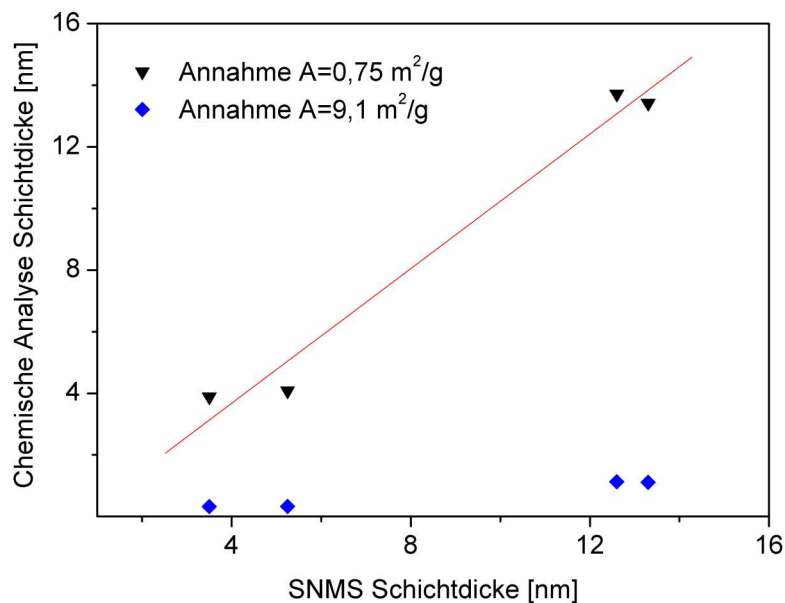


Abbildung 4.39: SNMS-Schichtdicke versus Schichtdicke aus chemischer Analyse (berechnet unter den beiden Annahmen) für beschichtetes  $\text{YF}_3$ .

Die Abb. 4.39 zeigt, dass diese Darstellung für die  $\text{YF}_3$ -Proben eine befriedigende Korrelation ergibt. Aus dieser Korrelation kann geschlossen werden, dass die Annahme des mittleren Partikelradius  $r = 1 \mu\text{m}$  ( $A = 0,75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) für die Berechnung der Schichtdicke besser geeignet ist. Der Vergleich der Ergebnisse für die untersuchten oxidischen Beschichtungen insgesamt lässt den Schluss zu, dass unter Einsatz von Oberflächenreaktion, Präzipitation, Sol-Gel-Verfahren und deren Kombination es gelungen ist, wenige Nanometer dicke oxidische Schichten auf der Oberfläche fluoridischer Partikel abzuscheiden. Zu den Materialien, die diese Passivierung ermöglichen, gehören Phosphate, Borate und Mischungen aus diesen beiden Gruppen.

## 4.2 Tests mit bedeckten Materialien

### 4.2.1 Spektroskopische Untersuchung von beschichtetem $\text{YF}_3$

Die spektroskopische Charakterisierung des beschichteten  $\text{YF}_3$  erfolgte hauptsächlich durch Aufnahme der Emissions-, Anregungs- und Reflexionsspektren an der SUPERLUMI-Station des HASYLAB.

Bei den in dem Abschnitt beschriebenen Proben handelt sich um Materialien die frisch beschichtet aber nicht bestrahlt wurden. Die folgenden Abbildungen zeigen Emissionsspektren von der nasschemischen (für Phosphatbeschichtung s. Abschnitt 3.5.1.1 und für Borat 3.5.1.2) und Sol-Gel-Beschichtungsvariante (für Aluminiumboratbeschichtung s. Abschnitt 3.5.2.1 und für Aluminiumphosphat 3.5.2.2) sowie deren Kombination (s. Abschnitt 3.5.1.3 bzw. 3.5.2.3) des  $\text{YF}_3$  (Modellsubstrat) relativ zur  $\text{YF}_3$ -Referenz, die bei Raumtemperatur und 10 K aufgenommen wurden ( $\lambda_{exc} = 168 \text{ nm}$ ). Die genaue Beschreibung der untersuchten Proben befindet sich im Anhang in der Tab. 7.4. Die Maxima der breiten Banden liegen bei den Wellenlängen  $\lambda = 405 \text{ nm}$  (Raumtemperatur) bzw.  $\lambda = 470 \text{ nm}$  (10 K) und sind der Defektlumineszenz vom  $\text{YF}_3$  zuzuordnen. Diese wird nach Pankratov et al. als breite Bande von 280 bis 500 nm nachgewiesen [Pan05b, Pan05a]. Für die Beurteilung der Beschichtungen auf  $\text{YF}_3$  wird die Wirkung gegen Defektbildung beobachtet. Eine Erklärung bezüglich der Funktion von Defekten in Leuchtstoffen wird im nächsten Abschnitt ausführlicher besprochen (s. 4.3.2). Aus den Spektren, die bei Raumtemperatur gemessen wurden, ist zu erkennen, dass manche Beschichtungen die Defektemission

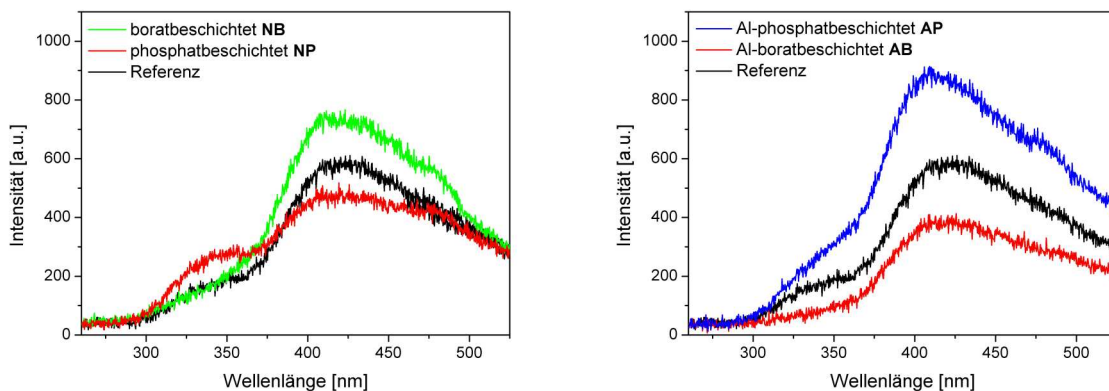


Abbildung 4.40: Emissionsspektren von nasschemisch- (links) und Sol-Gel- (rechts) beschichtetem  $\text{YF}_3$ . Anregung mit  $\lambda_{exc} = 168 \text{ nm}$  bei Raumtemperatur.

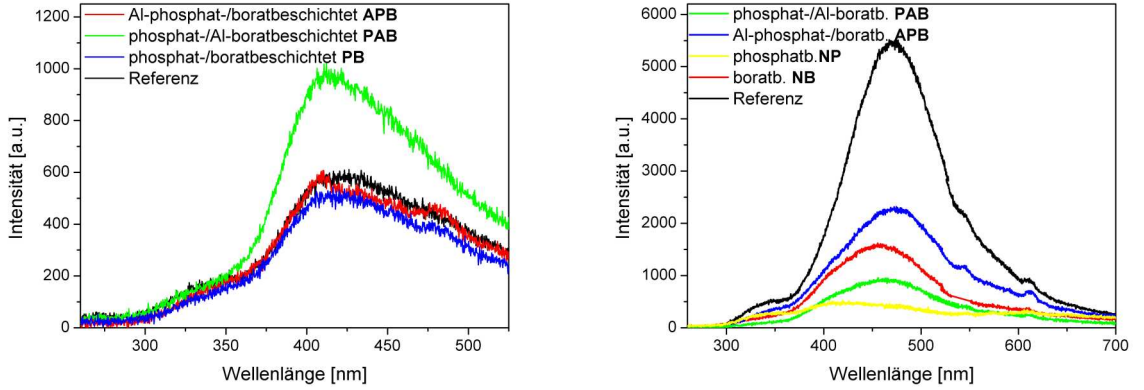


Abbildung 4.41: Emissionsspektren von gemischt-beschichtetem  $\text{YF}_3$  bei Raumtemperatur (links) und bei 10 K (rechts). Anregung mit  $\lambda_{exc} = 168$  nm.

unterdrücken; andere dagegen verstärken diese. Zu den ersten gehören: nasschemische Phosphat-, Sol-Gel-Aluminiumborat-, gemischte Phosphat-/Borat- und gemischte Aluminiumphosphat-/Boratbeschichtung; zu den anderen: nasschemische Borat-, Sol-Gel-Aluminiumphosphat- und gemischte Phosphat-/Aluminiumboratbeschichtung. Im Fall der Emissionsspektren, die bei 10 K aufgenommen wurden (s. Abb. 4.41 rechts) zeigen die Ergebnisse, dass sowohl einzelne als auch gemischte Beschichtungen die Defektlumineszenz wesentlich unterdrücken können. Das kann auch dadurch erklärt werden, dass die aufgebrachte Beschichtung das anregende VUV-Licht absorbiert und somit zur Erniedrigung der Emission aus Gitterdefekten

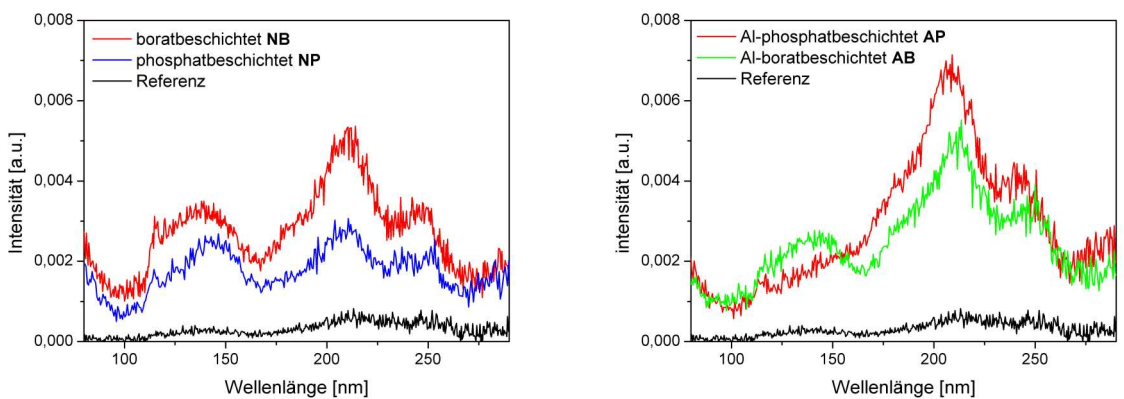


Abbildung 4.42: Anregungsspektren von nasschemisch beschichtetem (links) und Sol-Gel-beschichtetem  $\text{YF}_3$  (rechts) bei  $\lambda_{em} = 405$  nm. Gemessen bei Raumtemperatur.

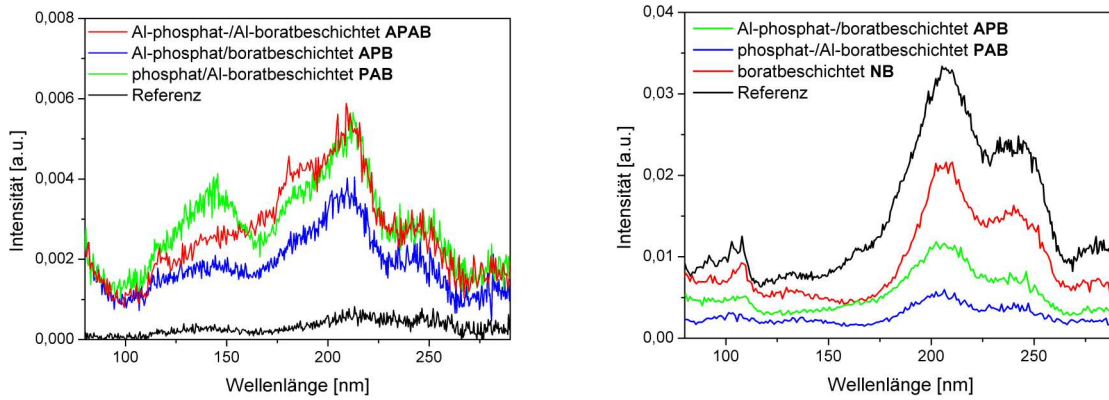


Abbildung 4.43: Anregungsspektren von gemischt beschichtetem  $\text{YF}_3$  bei  $\lambda_{em} = 405 \text{ nm}$  bei Raumtemperatur (links) und bei 10 K (rechts).

führt. Da die ausgewählten Bedeckungsmaterialien transparent bis in den VUV-Bereich hinein sind, ist dieser Prozess aber sehr unwahrscheinlich. Es könnte aber sein, dass während der Präparation besonders im Fall des Sol-Gel-Verfahrens zurückgebliebene organische Reste die Absorption des hochenergetischen VUV-Lichtes verursachen. Die Abb. 4.42 und 4.43 zeigen die Veränderungen der Anregungsspektren von Defekten bei Raumtemperatur und 10 K durch unterschiedliche Bedeckungen. Die Messungen bei Raumtemperatur zeigen, dass weder nasschemische und Sol-Gel- noch gemischte Beschichtungen die Defektlumineszenz zurückdrängen. Der bei 110 nm gefundene Anstieg der ersten Bande ist der Absorptionskante des  $\text{YF}_3$  zuzuordnen. Dies ist eindeutiger in den Anregungsspektren, die bei 10 K aufgenommen wurden, zu sehen (s. Abb. 4.43 rechts). Die Absorption mit dem Maximum bei 220 nm und 240 nm ist auf die Defekte zurückzuführen. Die Messungen bei 10 K zeigen, dass die Anregung der Gitterdefekte für beschichtete Materialien hier teilweise unterdrückt wird.

Die Reflexionsspektren von gemischt beschichtetem  $\text{YF}_3$  sind in der Abbildung 4.44 aufgetragen. Zum Vergleich wird das Reflexionsspektrum der Referenz  $\text{YPO}_4$  gezeigt, dessen Absorptionskante bei 150 nm liegt. Normalerweise würde man erwarten, dass sich durch die Beschichtung die Form der Spektren ändert, so dass z.B. bei phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$  eine Absorption bei 150 nm vorliegt, die der Bandlücke des  $\text{YPO}_4$  entspricht. Dies ist hier aber nicht der Fall, die Reflexionsspektren aller untersuchten Proben sind fast identisch. Der einzige Unterschied besteht darin, dass sie relativ zueinander verschoben sind. In den Reflexionsspektren ist neben mehreren Absorptionsbanden, die auf Gitterdefekte bzw. Verunreinigungen zurückzuführen sind,

bei 110 nm die Absorptionskante von  $\text{YF}_3$  zu finden. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung lassen den Schluss zu, dass die Beschichtungen wie gewünscht transparent sind und keine neuen Defekte einbringen, so dass das Kernmaterial  $\text{YF}_3$  durchscheint.

Die Spektren der Proben, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, sind im Anhang dargestellt (s. Abb. 7.14 und 7.15).

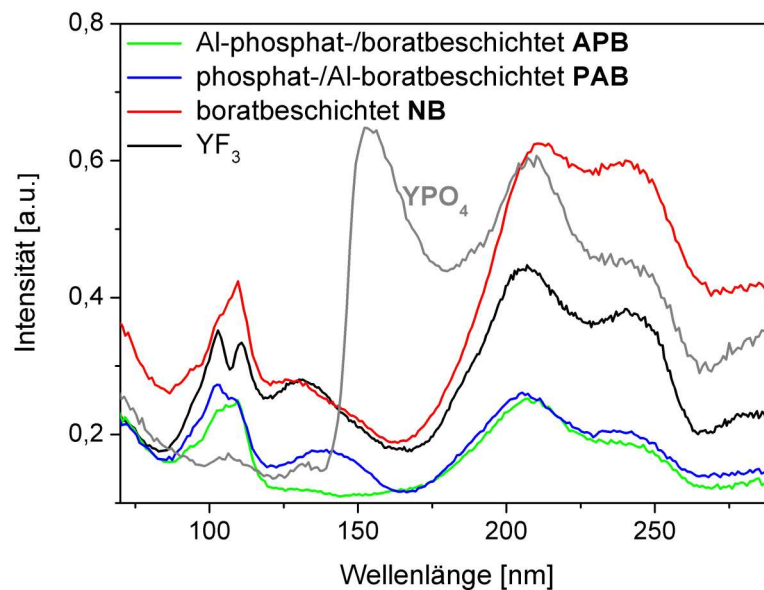


Abbildung 4.44: Reflexionsspektren von gemischt- und nasschemisch beschichtetem  $\text{YF}_3$  mit Borat bei  $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$  (10 K).

#### 4.2.2 Degradierung des phosphatbeschichteten $\text{YF}_3$

Die in den ersten Experimenten durch Oberflächenreaktion erzeugten phosphatbeschichteten Modellpulver (kommerzielles  $\text{YF}_3$ ) wurden bei der Fa. Osram direkt nach der Herstellung in mehreren Testentladungslampen den Bedingungen des Xenon-VUV-Entladungsplasmas ausgesetzt. Die Belichtungszeit betrug jeweils 10, 100, 500 und 1000 Stunden. Die folgenden Abbildungen zeigen die Lampen nach der Degradation, die mit unbeschichtetem  $\text{YF}_3$  (s. Abb. 4.45) und mit phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$  (s. Abb. 4.46) gebaut wurden. Der Durchmesser der Leuchtstoffröhren beträgt 37 mm. Man kann erkennen, dass für unbeschichtetes Material bereits nach 100 Stunden eine sichtbare Schädigung (Verfärbung) auftritt. Diese Vergrauungen nehmen mit der Zeit stark zu.



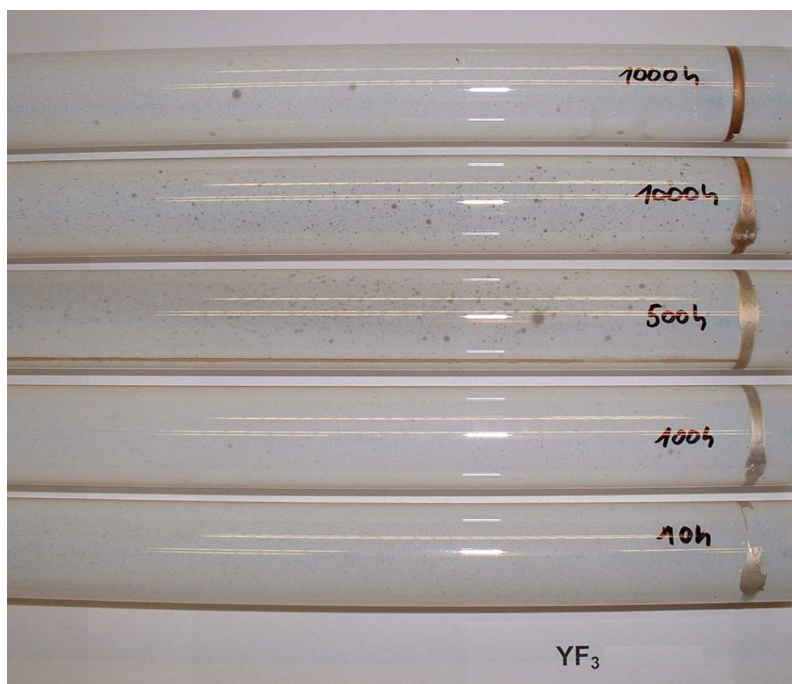


Abbildung 4.45: Lampen auf der Basis von unbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , degradiert nach 10, 100, 500 und 1000 Stunden.

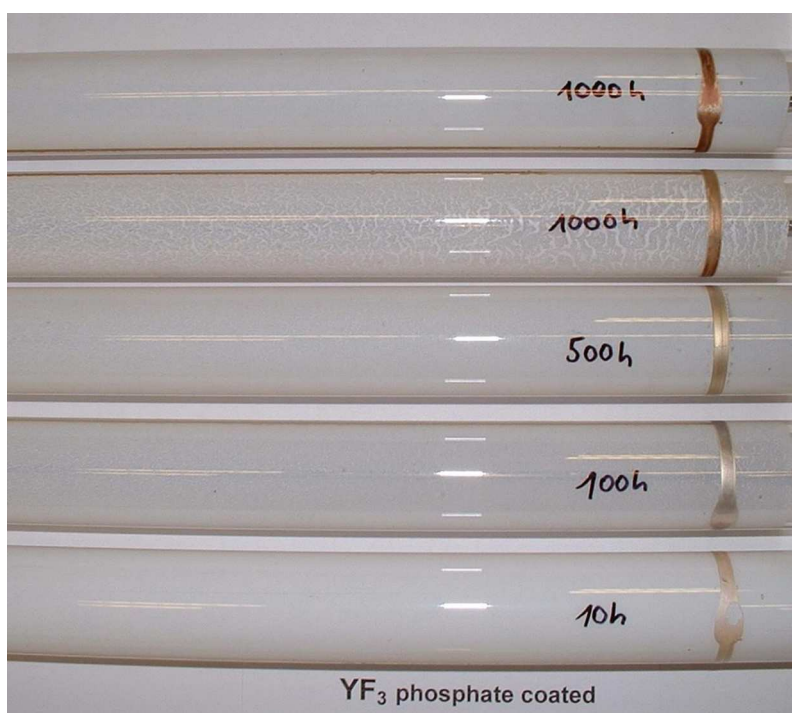


Abbildung 4.46: Lampen auf der Basis von  $\text{YF}_3$ , beschichtet mit 0,8 M ortho-Phosphorsäure und getempert bei 400 °C, degradiert nach 10, 100, 500 und 1000 Stunden.

Eine andere Situation ist im Falle des phosphatbeschichteten  $\text{YF}_3$  zu beobachten. Aus der Abbildung 4.46 wird deutlich, dass keine sichtbare Schädigung (graue Flecken), weder bei kurzem noch bei langem Betrieb, in den Xenon-Excimer-Versuchslampen zu finden ist. Im Vergleich zu unbeschichtetem  $\text{YF}_3$  ist das beschichtete Material deutlich stabiler. Lediglich eine leichte Vergrauung ist festzustellen. Um optische und defektchemische Charakterisierungen an diesen Materialien durchzuführen, wurden die Pulver aus den Lampenkolben entnommen und weiter untersucht. Für diese Pulver wurde bei Anregung mit 168 nm (VUV-Strahlung) die Emission aus Gitterdefekten mit einem Maximum bei 405 nm bei Raumtemperatur und bei 470 nm bei 10 K beobachtet (s. Abb. 4.47). Es zeigt sich die charakteristische Defektlumineszenz, die auch für nicht degradiertes unterschiedlich beschichtetes  $\text{YF}_3$  nachgewiesen wurde. Es konnte nicht geklärt werden, warum die Referenz vor dem Degradieren bereits hohe Defektemissionen aufweist.

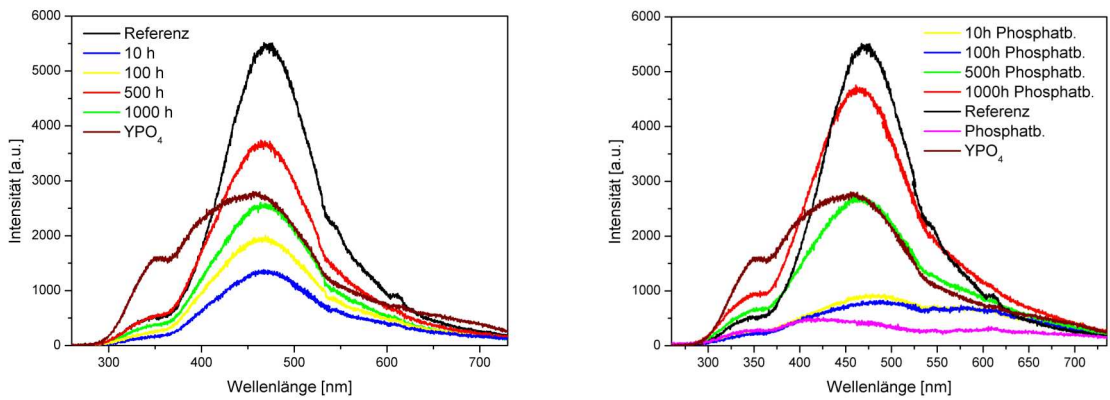


Abbildung 4.47: Emissionsspektren für unbeschichtetes degradiertes (links) und phosphatbeschichtetes (rechts)  $\text{YF}_3$  bei  $\lambda_{exc} = 168$  nm (10 K).

Die spektroskopische Untersuchung wird zur Beurteilung der Wirkung der Beschichtungen gegen Defektbildung herangezogen. In Leuchtstoffen wirken solche Defekte als konkurrierende Absorptionskanäle, die entweder direkt Anregungsenergie thermalisieren oder aber die Effizienz der nachfolgenden Energieübertragungsmechanismen beeinträchtigen. Nach Alterung neigen sowohl das phosphatbeschichtete als auch das unbeschichtete  $\text{YF}_3$  zur Steigerung dieser Defektemission mit zunehmender Degradierungszeit. Es ist dabei nicht zu erkennen, dass die Phosphatbeschichtung eine beträchtliche Schutzwirkung bezüglich der Defektanregung auf das  $\text{YF}_3$  ausübt. Die folgende Abbildung zeigt die Anregungsspektren der Defektemission (aufgenommen bei 10 K) im Vergleich zwischen unbeschichtetem und phosphatbeschichtetem

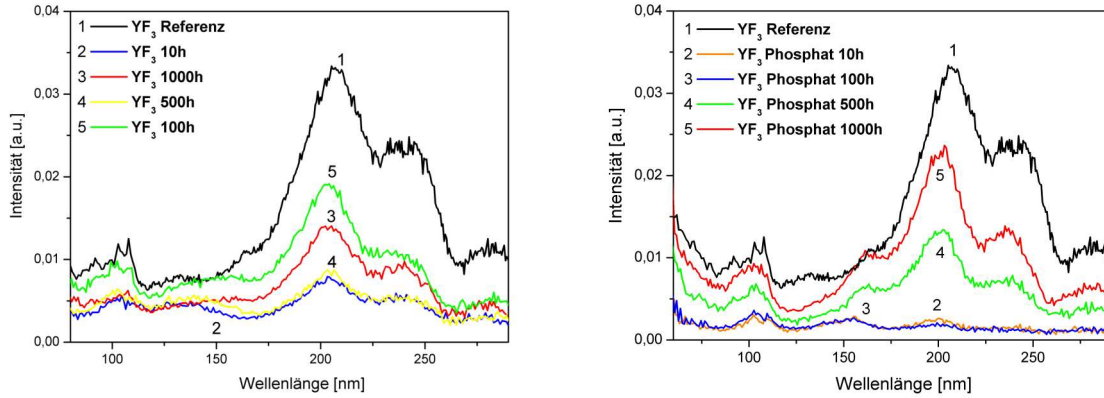


Abbildung 4.48: Anregungsspektren von unbeschichtetem, degradiertem (links) und phosphatbeschichtetem (rechts) YF<sub>3</sub> bei  $\lambda_{em} = 470$  nm (10 K).

Material, jeweils nach Degradierung in Testlampen für Intervalle zwischen 10 und 1000 Stunden (s. Abb. 4.48). Ein Zurückdrängen der Defektanregung durch Beschichtung findet demnach allenfalls in den ersten 100 Stunden des Betriebes statt. Das ist auch in den Reflexionsspektren zu sehen (s. Abb. 4.49).

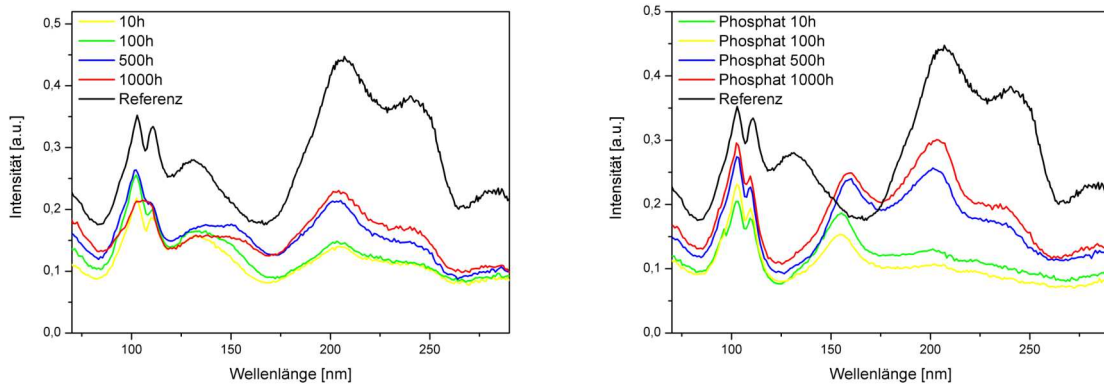


Abbildung 4.49: Reflexionsspektren von unbeschichtetem, degradiertem (links) und phosphatbeschichtetem (rechts) YF<sub>3</sub> (10 K).

Die Form der Reflexionsspektren für nicht beschichtetes Material ist fast identisch. Bei 110 nm ist die Absorptionskante des YF<sub>3</sub> erkennbar. Die Absorptionsbanden bei 80, 120, 165, 230 und 260 nm sind vor allem auf Defekte zurückzuführen (*STE-Self-Trapped Excitons* [Pan05b, Pan05a]). Im Fall des phosphatbeschichteten Materials, das in den ersten 100 Stunden des Betriebes gealtert wurde, sind keine der 165, 230

und 260 nm Absorptionsbanden zu finden. Daraus folgt, dass offenbar ein großer Teil der Defekte kontinuierlich im Volumen durch die intensive energiereiche Bestrahlung erzeugt wird. Da die ausgewählten Bedeckungsmaterialien transparent bis in den VUV-Bereich sind, kann kein Schutz vor der anregenden Strahlung erwartet werden. Nur die schnelle Degradation der Oberfläche z.B. durch Plasmaelektronen in den ersten Betriebsstunden kann verhindert werden, so dass zunächst eine Schutzwirkung zu beobachten ist, die aber mit zunehmender Betriebsdauer immer weniger relevant wird.

In den detaillierten Untersuchungen zu den chemischen Vorgängen beim Lampenbau wurde zudem deutlich, dass bereits die Wärmebehandlung während des Lampenbaus im Kontakt mit Bindern etc. deutlich wahrnehmbare Schädigungen hervorruft, die durch die erprobten Bedeckungen nicht nennenswert (deutlich) unterdrückt werden.

### 4.2.3 Beschichtung des $\text{YF}_3\text{:Pr}$

Um Erfahrungen bezüglich der möglichen Helligkeitsverluste mit einem echten Leuchtstoff durch Bedeckung zu sammeln, wurden größere Mengen von  $\text{YF}_3\text{:Pr}$  beschichtet. Zuerst wurde aber aus dem elektronenmikroskopischen Bild die mittlere Partikelgröße ermittelt (s. Abb. 4.50). Der entnommene Partikelradius beträgt  $r = 5 \mu\text{m}$ , d.h.  $A = 0,15 \text{ m}^2/\text{g}$ .

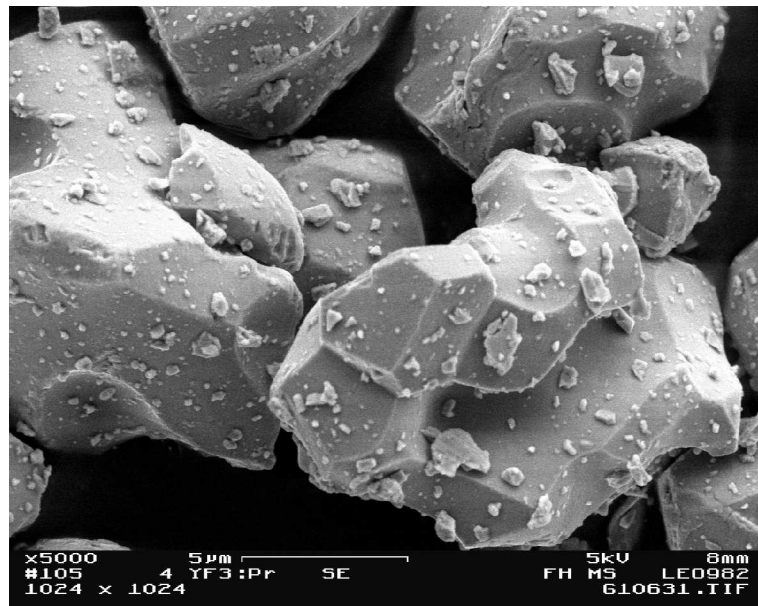


Abbildung 4.50: REM-Aufnahme vom  $\text{YF}_3\text{:Pr}$ .

Die folgende Tabelle stellt die Ergebnisse der chemischen Bor- und Phosphoranalyse für einige beschichtete  $\text{YF}_3\text{:Pr}$ -Proben zusammen mit den geschätzten Schichtdicken dar (s. Tab. 4.20). Die nominelle Schichtdicken für unterschiedlich beschichtete Materialien liegen im Bereich von 0,01 bis 1,5 nm. Die größten Werte ergeben sich für die Bedeckung mit dem Sol-Gel-Aluminiumphosphat-Verfahren.

Die Charakterisierung erfolgte neben der chemischen Analyse durch Aufnahme der Anregungs- und Emissionsspektren an der SUPERLUMI-Station des HASYLAB sowie am VUV-Spektrometer der FH Münster. In der Abb. 4.51 sind Emissionsspektren von unterschiedlich beschichtetem  $\text{YF}_3\text{:Pr}$  dargestellt, die bei 9 K aufgenommen wurden. Es ist zu erkennen, dass keine Abnahme der Emissionseffizienz stattfindet. Die Emissionsspektren, die bei Raumtemperatur gemessen wurden, befinden sich

Tabelle 4.20: Phosphor- und Bor-Analyse für die Beschichtung von  $\text{YF}_3\text{:Pr}$ . Annahme: Partikelradius  $r = 5 \mu\text{m}$ , d. h.  $A = 0,15 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Beschichtung	P [mol/g $\text{YF}_3\text{:Pr}$ ]	B [mol/g $\text{YF}_3\text{:Pr}$ ]	Schichtdicke h [nm]
Phosphat-nasschemisch 0,8 M $\text{H}_3\text{PO}_4$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	-	0,3
	$1,7 \cdot 10^{-6}$	-	0,4
	$0,7 \cdot 10^{-6}$	-	0,2
Aluminiumphosphat	$2,1 \cdot 10^{-6}$	-	1,5
	$1,3 \cdot 10^{-6}$	-	0,9
Borat-nasschemisch	-	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,3
Aluminiumborat	-	$0,1 \cdot 10^{-6}$	0,0

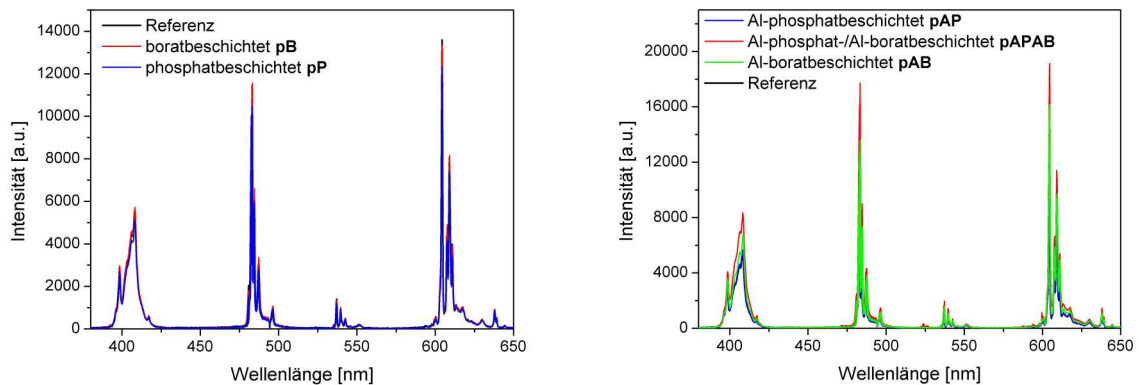


Abbildung 4.51: Emissionsspektren für beschichtetes  $\text{YF}_3\text{:Pr}$ , gemessen bei  $\lambda_{exc} = 168 \text{ nm}$  und bei 9 K.

im Anhang (s. Abb. 7.16). Die genaue Beschreibung der spektroskopisch untersuchten Proben befindet sich im Anhang in der Tab. 7.4.

Die Abb. 4.52 zeigt gemeinsam für alle Proben die Veränderung des Anregungsspektrums bei Raumtemperatur durch die verschiedenen Bedeckungen. Somit kann festgestellt werden, mit welchen Effizienzverlusten durch den Einsatz von Beschichtungen üblicherweise gerechnet werden muss (ausgewertet wurde die Praseodymium-Emission bei 405 nm). Die Peakhöhen der Spektren beziehen sich auf die Referenz (schwarz) und betragen nach Beschichtung etwa:

- 92 % für die durch Fällung erzeugte Boratbeschichtung,
- 83 % für die durch Oberflächenreaktion erzeugte Phosphatbeschichtung,
- 77 % für die durch Sol-Gel-Verfahren erzeugte Aluminiumphosphatbeschichtung,
- 67 % für die durch Sol-Gel-Verfahren erzeugte gemischte Aluminiumphosphat-/Aluminiumboratbeschichtung,
- 58 % für die durch Fällung bzw. Oberflächenreaktion erzeugte gemischte Phosphat-/Boratbeschichtung.

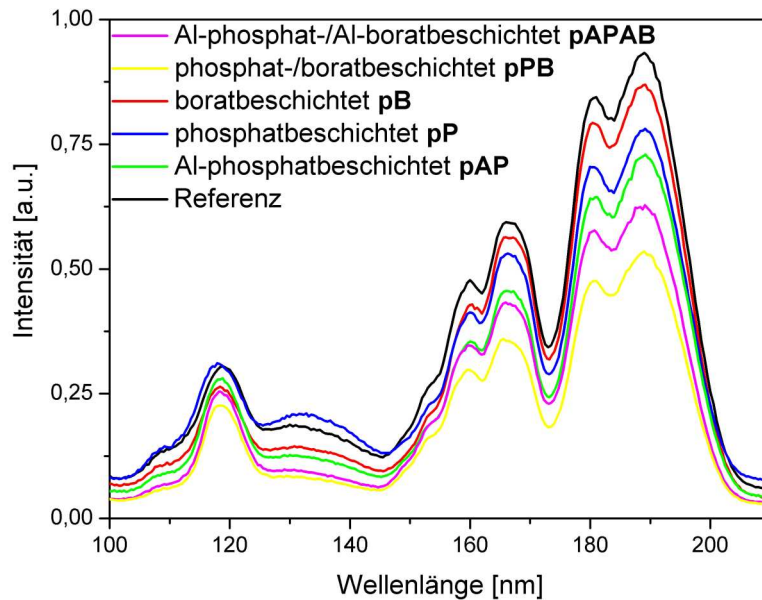


Abbildung 4.52: Anregungsspektrum für beschichtetes  $\text{YF}_3\text{:Pr}$  bei  $\lambda_{em} = 405 \text{ nm}$  und bei Raumtemperatur.



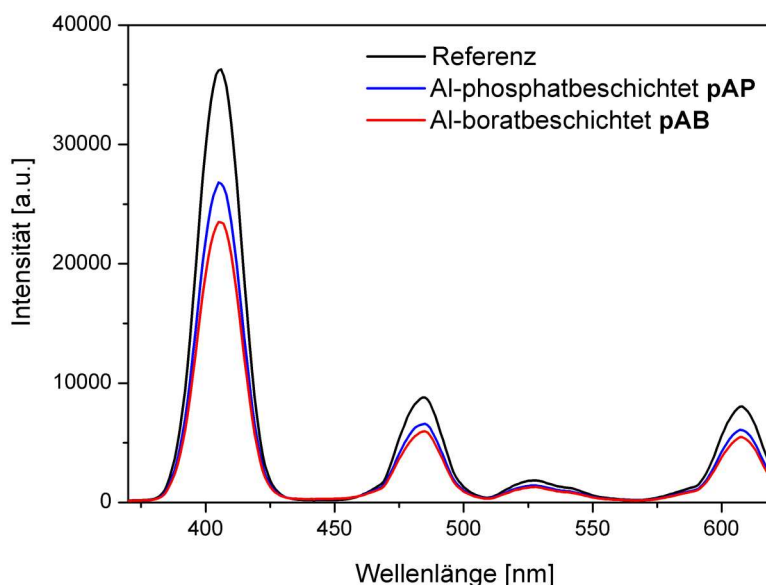


Abbildung 4.53: Emissionsspektrum für  $\text{YF}_3\text{:Pr}$ . Anregung bei  $\lambda_{exc} = 168 \text{ nm}$  (RT).

Das schlechte Abschneiden der kolloidchemisch erzeugten Beschichtungen ist auf partiellen Kohlenstoffeinschluss nach unvollständiger Pyrolyse der organischen Prekursoren oder Defektbildung zurückzuführen. Defektbildung scheint auch für das gemischt nasschemisch beschichtete  $\text{YF}_3\text{:Pr}$  vorzuliegen. Durch Messung der Emission von ausgewählten Proben am VUV-Spektrometer der FH Münster (Kontrollmessungen) ergibt sich in der Reihenfolge und in der Größenordnung der Intensitätsänderungen ein vergleichbares Bild (s. Abb. 4.53).

#### 4.2.4 Beschichtung von BAM

Nach der Betrachtung der optischen Daten (Emissionseffizienz) an den Fluoriden wurden die erfolgversprechendsten Beschichtungsverfahren (Phosphate, Borate und deren Mischungen durch Oberflächenreaktion, Sol-Gel-Beschichtung) an konventionellen Einphotonen-VUV-Leuchtstoffen erprobt ( $\text{BAM:Eu}$ ). Da die Basis ein Aluminat ist, sollte insbesondere für phosphathaltige Beschichtungen eine hohe Triebkraft für die Bildung vorliegen. Auch aus diesen Proben wurden Lampen hergestellt, die die Wirkung der Bedeckung unter Langzeit-VUV-Einwirkung ermitteln sollten. Die bisher untersuchten Daten zeigen eine Verbesserung der Farbortstabilität unter VUV-Belastung. Wegen der langen Testzeiten sind diese Untersuchungen noch nicht

vollständig abgeschlossen (Brennzeiten von mehreren Monaten sind zur abschließenden Bewertung nötig). Die weitere Entwicklung ist an die Fa. Osram übergeben worden.

Zusätzlich wurden größere Mengen von Demonstrator-Leuchtstoffen mit BAM:Eu erzeugt, um reproduzierbare Untersuchungen zur Standfestigkeit durchführen zu können. Im Falle des BAM:Eu sind die Schädigungsmechanismen zwar nicht im Detail verstanden, werden aber mit Wanderung von  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen und O-Zwischengitterionen in Zusammenhang gebracht [Jü01b]. Eine Beeinflussung von der Oberfläche her kann hier durchaus in Betracht gezogen werden.

#### 4.2.4.1 Nasschemische Beschichtung

Um Berechnungen für die Beschichtungsansätze machen zu können, wurde die Partikelgröße geschätzt. Die Abb. 4.54 zeigt das elektronenmikroskopische Bild von BAM. Es wurde eine mittlere Partikelgröße von 5 Mikrometern ( $r = 2,5 \mu\text{m}$ ) angenommen, was einer Oberfläche von  $0,316 \text{ m}^2/\text{g}$  entspricht.

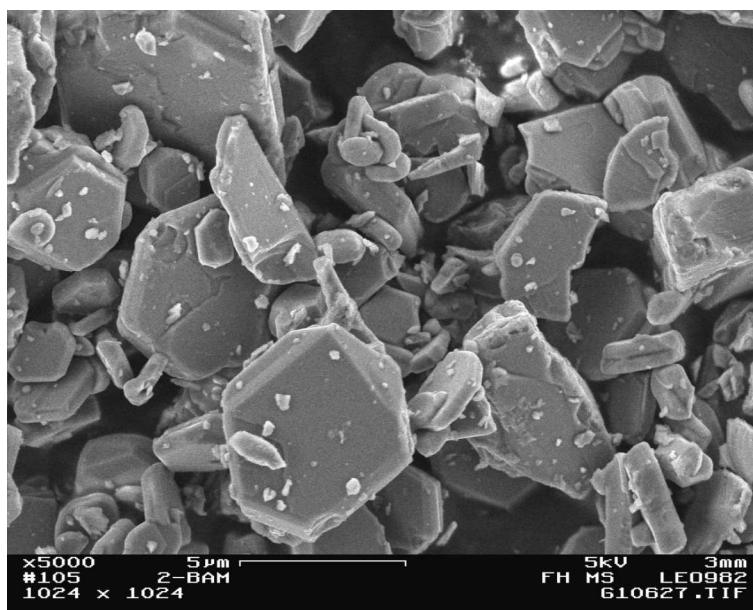


Abbildung 4.54: REM-Aufnahme von BAM.

Die nasschemische Phosphatbeschichtung mittels Oberflächenreaktion mit ortho-Phosphorsäure wurde mit folgenden Konzentrationen durchgeführt: 0,2; 0,4; 0,8 und 1,2 M. In der folgenden Tabelle sind aus der Gl. 3.3 die ermittelten Schichtdicken zusammengestellt. Auch hier wurde die Beschichtung mit dem Tempersschritt bei



Tabelle 4.21: Phosphor- und Bor-Analyse für nassbeschichtetes BAM. Schichtdicke berechnet mit der Annahme  $r = 2,5 \mu\text{m}$ , d.h.  $A = 0,316 \text{ m}^2/\text{g}$ .

$\text{C}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ [mol/l]	P [mol/g BAM]	$A = 0,316 \text{ m}^2/\text{g}$ h [nm]
0,2	$1,2 \cdot 10^{-5}$	1,9
	$1,3 \cdot 10^{-5}$	2,0
0,4	$1,3 \cdot 10^{-5}$	1,9
	$1,2 \cdot 10^{-5}$	1,9
0,8	$3,1 \cdot 10^{-5}$	4,6
	$3,7 \cdot 10^{-5}$	5,6
	$2,2 \cdot 10^{-5}$	3,3
	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1,8
	$1,2 \cdot 10^{-5}$	1,9
	$0,7 \cdot 10^{-6}$	1,2
1,2	$1,8 \cdot 10^{-5}$	2,8
	$5,2 \cdot 10^{-5}$	7,8
	$2,1 \cdot 10^{-5}$	3,1

400 °C abgeschlossen. Bei jeder Säurekonzentration wurden zwischen 2 - 6 individuelle Experimente durchgeführt. Die berechnete Schichtdicke liegt im Bereich von etwa 1 bis 8 nm. Die höchsten Werte wurden für 1,2 M ortho-Phosphorsäure gefunden. Da sowohl die festgelegte Annahme des Partikelradius von 2,5 Mikrometern sehr unsicher ist als auch nur eine recht kleine Anzahl an Ergebnissen vorliegt, wurde von einer Aussage bezüglich der Kontrollmöglichkeit der Schichtdicke mit der Säurekonzentration abgesehen.

Die Oberflächenchemie wurde mit der SNMS-Methode untersucht. Die Abb. 4.55 zeigt die Verläufe von Intensitäts-Tiefenprofilen der unbeschichteten BAM-Referenz. Es ist deutlich zu erkennen, dass dieses Material nicht dazu neigt, an der Oberfläche zu hydrolisieren. Das Sauerstoff-Signal bleibt ausgehend vom Bereich des kompakten Materials zur Oberfläche hin konstant. Dafür weist es aber charakteristische Verläufe nahe der Oberfläche für einige Komponenten im Sinne einer relativen Oberflächenanreicherung auf (Barium, Aluminium, Europium).

Auch für BAM-Proben war die exakte Ermittlung der Sputterraten unmöglich. Es wurde die Sputterrate, die für die Auswertung mit  $\text{YF}_3$  angewendet wurde, angenommen ( $0,35 \pm 0,05 \text{ nm/s}$ ). Die Abb. 4.56 zeigt ein Beispiel eines gemessenen Tiefenprofils an einer aus 0,8 ortho-Phosphorsäure beschichteten Probe. Zur besseren

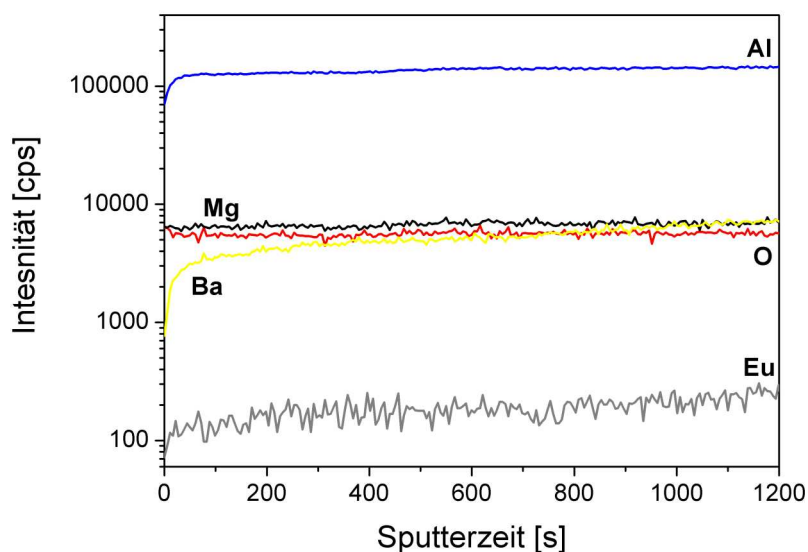


Abbildung 4.55: Tiefenprofile der BAM-Referenz.

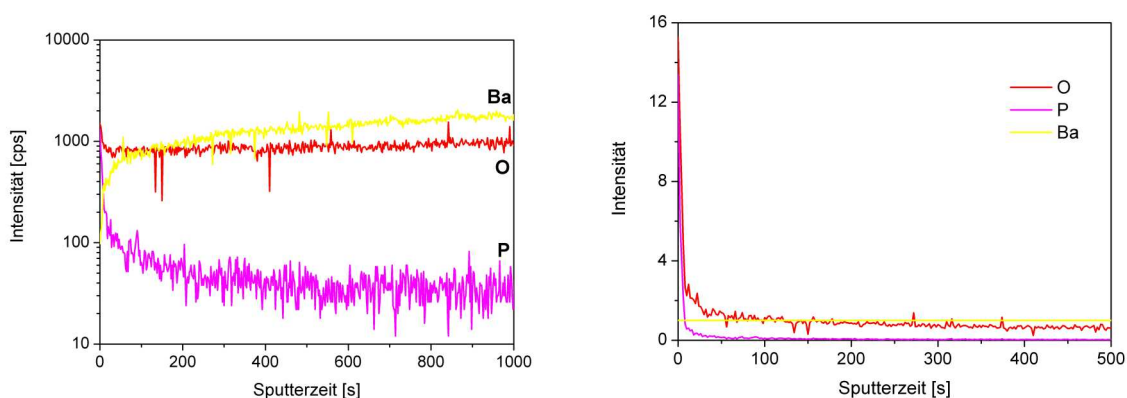


Abbildung 4.56: Tiefenprofile von phosphatbeschichtetem BAM (links). Darstellung der Intensitäten relativ zu Barium (rechts).

Kennzeichnung der einzelnen Profile wird nur ein Teil der gemessenen Elemente dargestellt. Zur semiquantitativen Bestimmung der Oberflächenchemie beschichteter Teilchen wurden u.a. Beschichtungskomponenten relativ zu Barium (Element des Kernmaterials) dargestellt. Um Aussagen bezüglich der Oberflächenchemie der unterschiedlich präparierten Proben treffen zu können, wurde die Sputterzeit, die der Grenze Schicht/Substrat zuzuordnen ist, aus dem Sauerstoff-Signal abgelesen.

Davon wird wieder der 20 %-Wert der maximalen Intensität abgelesen und nach Gl. 2.1 mit der angenommenen Sputterratenrate multipliziert. Die so ermittelte Schichtdicke für phosphatbeschichtetes BAM beträgt 3 nm ( $t = 8$  s).

Die Messung der Oberflächenladung für beschichtetes BAM mittels ESA-Methode erwies sich für alle Proben auf Grund fehlender kolloidchemischer Stabilität der Dispersion als unmöglich. Hilfreicher war die Zetapotenzial-Messung mittels Laser-Licht-Elektrophorese. Aus der Abb. 4.57 wird deutlich, dass sich der Verlauf der Oberflächenladung mit dem pH-Wert für das bedeckte Material zum phosphatischen Charakter hin verschiebt. Die ermittelten isoelektrischen Punkte für unbeschichtetes BAM liegen etwa bei pH 6,5 und für phosphatbeschichtetes Material bei pH 3,8. Der letzte Wert ist mit den Referenzen  $\text{YPO}_4$  (3,1) und  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (4,0) vergleichbar. Allerdings weicht der I.E.P.-Wert für die Referenz von dem in der Literatur angegebenen Wert ab (9,5 s. Tab. 7.3 im Anhang). Dies verhinderte aber nicht die relative Betrachtung der beschichteten Proben für unbeschichtetes Pulver.

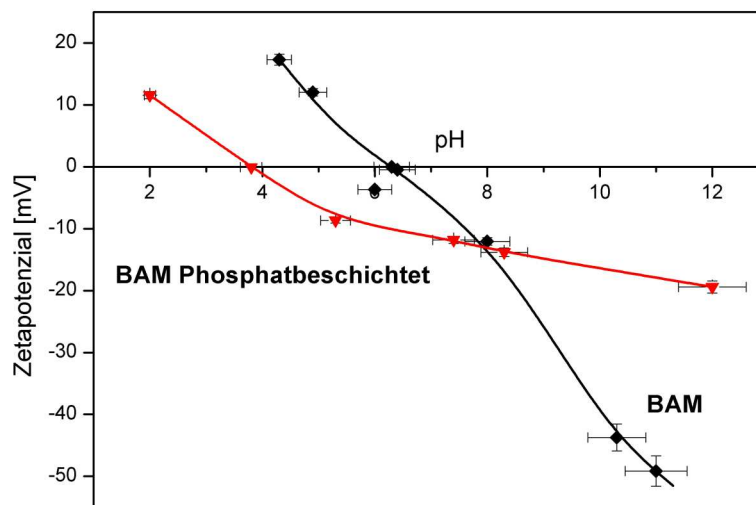


Abbildung 4.57: Zetapotenzial-Messung mittels Laser-Licht-Elektrophorese von phosphatbeschichtetem BAM.

Als nächstes werden die Ergebnisse der Bor- und Phosphor-Analyse für borat- und gemischtes phosphat-/boratbeschichtetes BAM präsentiert (s. Tab. 4.22). Im Falle der gemischten Beschichtung mit 0,8 M ortho-Phosphorsäure und Behandlungstemperatur von 400 °C wurden 3 individuelle Experimente durchgeführt. Die geschätzte

Tabelle 4.22: Phosphor- und Bor-Analyse für Beschichtung von BAM. Annahme Partikelradius  $r = 2,5 \mu\text{m}$ , d. h.  $A = 0,316 \text{ m}^2/\text{g}$ .

$\text{C}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ [mol/l]	Temp. [°C]	P [mol/g BAM]	B [mol/g BAM]	$A=0,316 \text{ m}^2/\text{g}$ h [nm]
0,8	300	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$25 \cdot 10^{-5}$	27
0,8	400	$0,1 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	0,4
	400	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$	12
	400	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	5,9
0,8	500	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$21 \cdot 10^{-5}$	23
Borat-nasschemisch	400	-	$1,9 \cdot 10^{-5}$	2,0

Schichtdicke für unterschiedlich präparierte gemischte Beschichtungen liegt im Bereich von etwa 0,4 bis 27 nm. Für nasschemisch boratbeschichtetes BAM beträgt diese 2 nm.

Die Untersuchungen der Oberflächenchemie mittels Tiefenprofilen bestätigten die Anwesenheit der Beschichtungselemente. Als Leitelemente sind die P- und B-Signale für die eingesetzten Beschichtungen von Bedeutung. Für beide BAM-Proben wird ein Anstieg der Intensitäten im oberflächennahen Bereich beobachtet, was auf die Anreicherung dieses Elementes hinweist (s. Abb. 4.58 und 4.59). Die ermittelte Schichtdicke aus dem Sauerstoff-Signal für das boratbeschichtete Pulver beträgt 7,6 nm ( $t = 38 \text{ s}$ ) und für das gemischt nasschemisch beschichtete BAM 3,5 nm ( $t = 10 \text{ s}$ ).

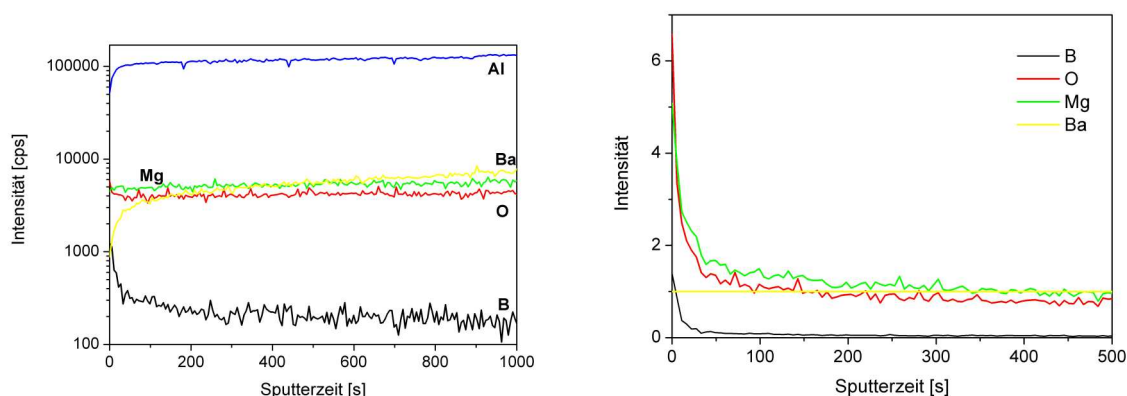


Abbildung 4.58: Tiefenprofile von boratbeschichtetem BAM (links). Darstellung der Intensitäten relativ zu Barium (rechts).

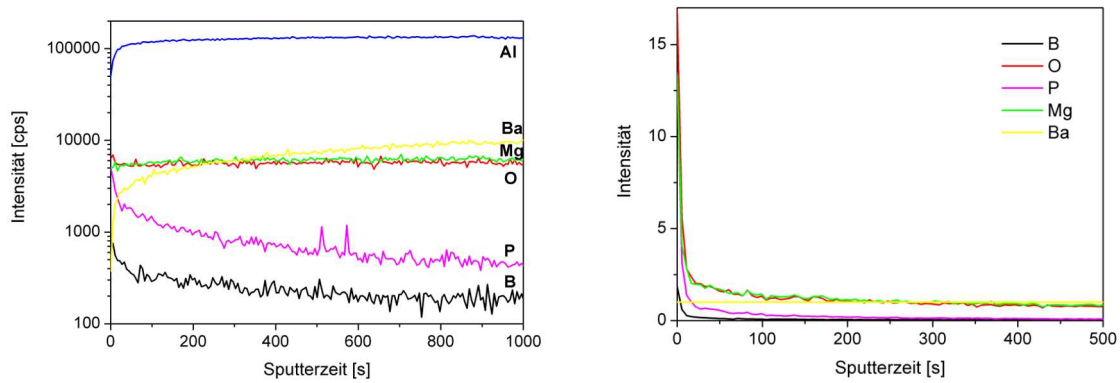


Abbildung 4.59: Tiefenprofile von phosphat-/boratbeschichtetem BAM (links). Darstellung der Intensitäten relativ zu Barium (rechts).

Aus den Ergebnissen der Zeta-Potenzial-Messung mittels Laser-Licht-Elektrophorese wird deutlich, dass die Oberflächencharakteristik sich eindeutig von der Referenz und den beschichteten Materialien unterscheidet (s. Abb. 4.60). Die isoelektrischen Punkte liegen bei etwa pH 3,8 für boratbeschichtetes BAM und bei pH 4 für nasschemisch phosphat-/boratbeschichtetes Material. Diese gemessenen Werte liegen ganz nah an dem für phosphatbeschichtetes Material. Da für alle nasschemischen Beschichtungen von BAM die beobachteten I.E.P. vergleichbar sind, können keine eindeutigen Unterschiede zwischen diesen angegeben werden.

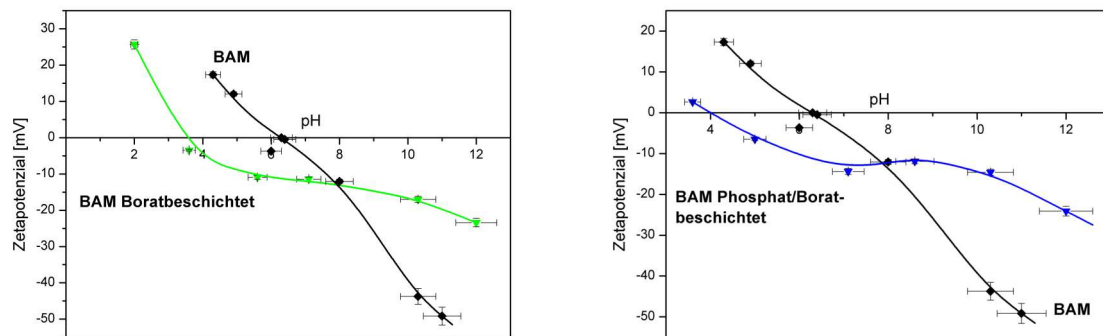


Abbildung 4.60: Zetapotenzial-Messung von borat- (links) und nasschemisch phosphat-/boratbeschichtetem BAM (rechts).

#### 4.2.4.2 Sol-Gel-Beschichtung

Die Einphotonen-Leuchtstoffe wurden auch mit Sol-Gel-Verfahren bedeckt. In der Tab. 4.23 sind aus der chemischen Analyse die ermittelten Schichtdicken für unterschiedlich thermisch behandelte, beschichtete BAM-Proben zusammengestellt. Für jede Behandlungstemperatur wurden jeweils 4 individuelle Experimente durchgeführt um die Reproduzierbarkeit der Messung zu verifizieren. Die unter der Annahme des Partikelradius  $r = 2,5 \mu\text{m}$  errechnete Schichtdicke liegt im Bereich von etwa 2 bis 10 nm für aluminiumphosphat- und von 0,2 bis 5 nm für aluminiumboratbeschichtetes Material.

Tabelle 4.23: Phosphor- und Bor-Analyse für Aluminiumphosphat (AlP) und Aluminiumborat (AlB) BAM. Die Schichtdicke berechnet mit der Annahme  $r = 2,5 \mu\text{m}$  ( $A = 0,316 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Probe T[°C]	P [mol/g BAM]	h [nm]	Probe T[°C]	B [mol/g BAM]	h [nm]
AlP	$0,5 \cdot 10^{-5}$	1,9	AlB	$4,8 \cdot 10^{-5}$	4,9
	$1,2 \cdot 10^{-5}$	4,1		$0,5 \cdot 10^{-5}$	0,5
	$3,1 \cdot 10^{-5}$	10		$0,2 \cdot 10^{-5}$	0,2
400	$0,5 \cdot 10^{-5}$	1,8	400	$0,9 \cdot 10^{-5}$	0,9
AlP	$0,5 \cdot 10^{-5}$	1,9	AlB	$0,7 \cdot 10^{-5}$	0,8
	$1,2 \cdot 10^{-5}$	3,8		$1,0 \cdot 10^{-5}$	1,0
	$2,6 \cdot 10^{-5}$	8,6		$1,6 \cdot 10^{-5}$	1,6
500	$0,6 \cdot 10^{-5}$	2,1	500	$0,3 \cdot 10^{-5}$	0,4

In den folgenden Abbildungen sind die exemplarischen Verläufe von Intensitäts-Tiefenprofilen einer mit Aluminiumphosphat (s. Abb. 4.61) und einer mit Aluminiumborat (s. Abb. 4.62) beschichteten Probe, die bei 400 °C getempert wurde, dargestellt. Die Messkurven zeigen, dass die mit Sol-Gel-Verfahren erzeugte Bedeckung des BAM-Pulvers erfolgreich war. Durch den Anstieg des P- bzw. B-Signals an der Oberfläche ist die Schicht zu erkennen. Die geschätzte Schichtdicke beträgt 12 nm ( $t = 33 \text{ s}$ ) für Aluminiumphosphatbeschichtung und 29 nm für Aluminiumborat ( $t = 82,5 \text{ s}$ ).

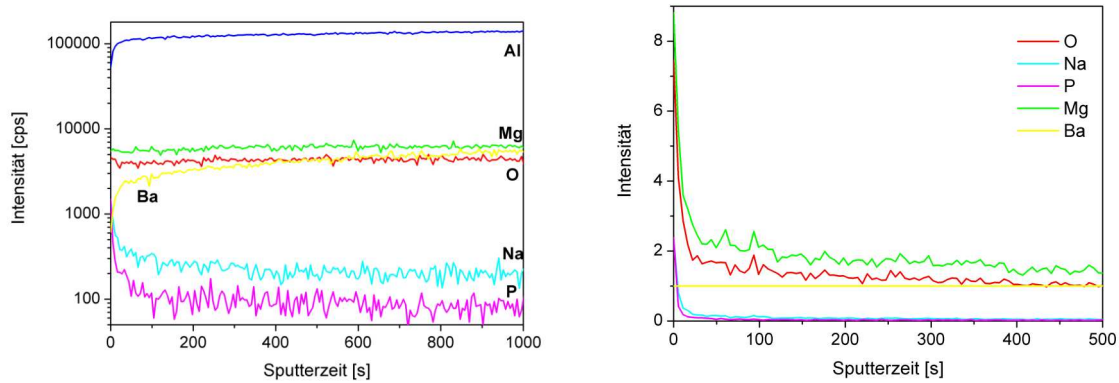


Abbildung 4.61: Tiefenprofile von aluminiumphosphatbeschichtetem BAM (links), Darstellung der Intensitäten relativ zu Barium (rechts).

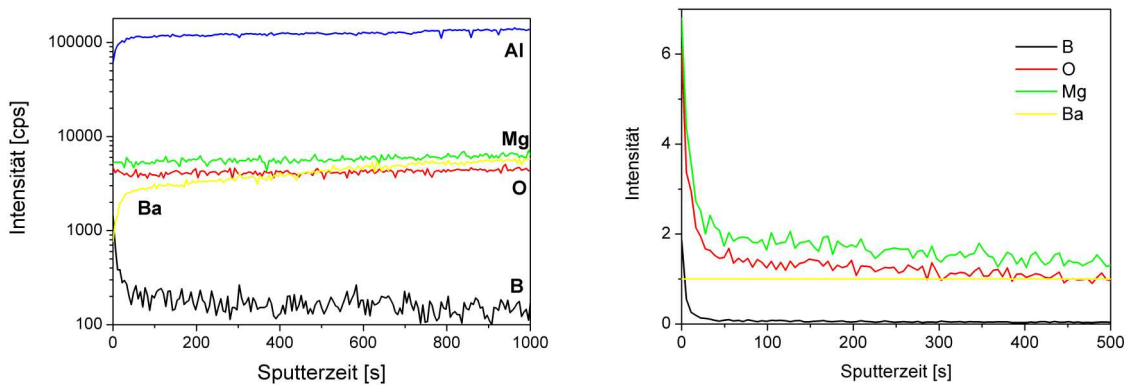


Abbildung 4.62: Tiefenprofile von aluminiumboratbeschichtetem BAM (links). Darstellung der Intensitäten relativ zu Barium (rechts).

Auch im Fall der Sol-Gel-Verfahren ist im Vergleich zu den nasschemisch beschichteten Proben dasselbe Verhalten der Oberflächenladung relativ zur Referenz zu beobachten (s. Abb. 4.63). Die Werte der Ladungsumkehr (I.E.P.) liegen nah an der Phosphat-Referenz (pH 3,5 für Aluminiumphosphat und 4 für Aluminiumborat). Die Unterscheidung zwischen einer Aluminiumphosphat- und Aluminiumborat-Schicht erscheint schwierig.

Anhand der Ergebnisse aus der Laser-Licht-Elektrophorese können keine eindeutigen Aussagen bezüglich der Unterschiede in der Oberflächencharakteristik, weder für nasschemische noch für Sol-Gel-Beschichtungen, für BAM getroffen werden.

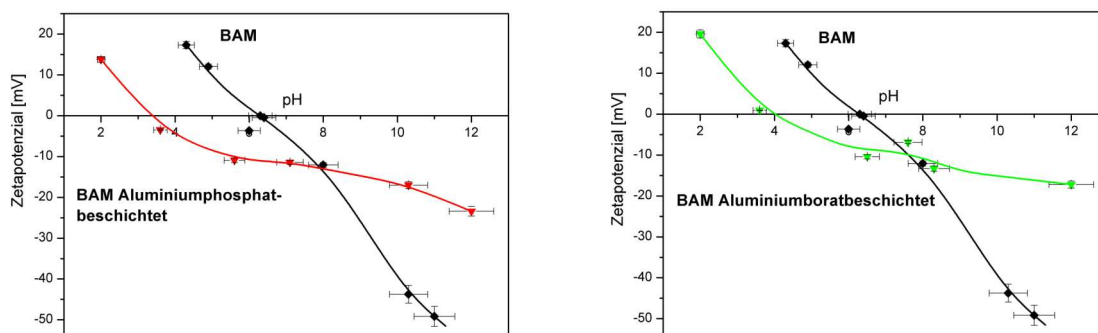


Abbildung 4.63: Zetapotenzial-Messung von aluminiumphosphat- (links) und aluminiumboratbeschichtetem BAM (rechts).

Es wurden auch gemischte Sol-Gel-Verfahren, die sequenziell aufgetragen werden, erprobt. Die folgende Tabelle stellt die Ergebnisse der Bor- und Phosphoranalyse zusammen. Für jede Kombination wurden jeweils zwei individuelle Versuche durchgeführt. Die ermittelten Schichtdicken für Aluminiumphosphat/Aluminiumborat (AlP-AlB) bzw. Aluminiumborat/Aluminiumphosphat (AlB-AlP) gemischte Beschichtungen liegen im Bereich von etwa 9 bis zu 11 nm.

Tabelle 4.24: Phosphor- und Bor-Analyse für gemischte Sol-Gel-Beschichtung für BAM. Annahme Partikelradius  $r = 2,5 \mu\text{m}$  ( $A = 0,316 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Beschichtung	P [mol/g BAM]	B [mol/g BAM]	$A = 0,316 \text{ m}^2/\text{g}$ h [nm]
AlP-AlB	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	9,3
	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	9,6
AlB-AlP	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	11
	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	11

#### 4.2.4.3 Vergleich der SNMS mit chemischer Analyse

Werden die aus den SNMS-Tiefenprofilen zumindest abgeschätzten Schichtdicken der Bedeckung über den aus der chemischen Analyse ermittelten mittleren Schichtdicken aufgetragen, erhält man für BAM-Pulver eine zufriedenstellende Korrelation. Die Auswertung der SNMS-Analyse ergibt allerdings höhere Schichtdicken, besonders im Falle des Pulvers (s. Abb. 4.64-blauer Punkt), das mit Aluminiumborat



beschichtet wurde. Die Ursache dafür ist auf die zur Ermittlung der Schichtdicken angenommenen Parameter zurückzuführen (insbesondere der Korngrößenverteilung).

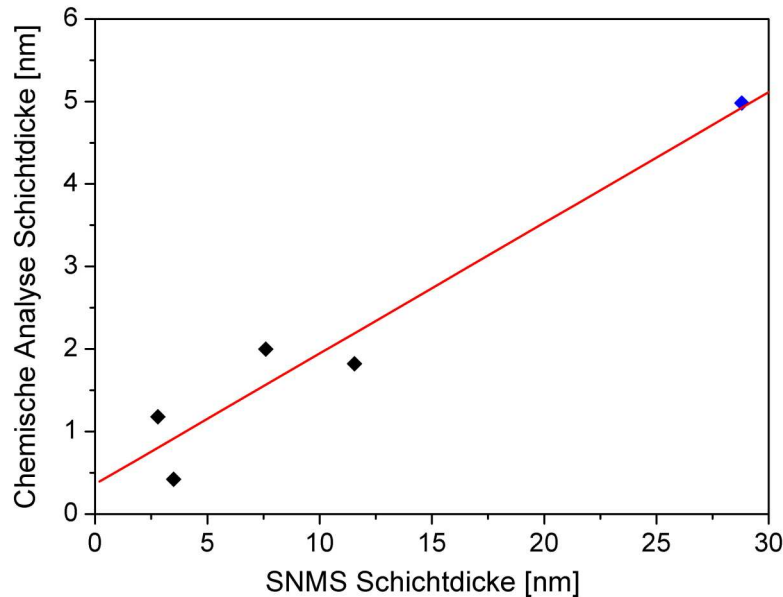


Abbildung 4.64: SNMS-Schichtdicke versus Schichtdicke aus chemischer Analyse für beschichtetes BAM.

### 4.3 Fehlerbetrachtung

Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen gibt es statistische experimentelle Fehler, die auf Abweichungen in der Behandlungstemperatur und in der Versuchszeit zurückzuführen sind.

In die Berechnung der Schichtdicke geht eine Vielzahl von Parametern ein, die zum Teil sehr unsicher sind und so große systematische Fehler verursachen können. Die Ungenauigkeit beruht vor allem auf unterschiedlichen Mengen an Beschichtungsmaterial, die sich innerhalb einer Versuchsreihe auf der Oberfläche des Pulvers abgelagert haben. Zu den sehr unsicheren Annahmen gehören die Partikelgröße (die spezifische Oberfläche) und die Dichte der Schichten. Weiterhin wurde durchweg angenommen, dass die Beschichtung in einer gleichmäßigen und homogenen Form vorliegt. Allerdings erwies sich die zur Einschätzung der Schichtdicke eingesetzte chemische Analyse als sehr gut reproduzierbar. Die Genauigkeit der Intensitätsmessung bei der Photometrie ist hoch, die Standardabweichung von etwa 10 Einzelmessun-

gen der Extinktion betrug  $\pm 0,6 \%$ . Der Regressionskoeffizient der Kalibrationskurve für  $C(E)$  für die Umrechnung in Konzentrationen war  $R^2 = 0,9999$ . Der Grund für die Größenschwankungen in den gemessenen Konzentrationen liegt also nicht an der Messmethode, sondern an der geringen Reproduzierbarkeit der einzelnen Beschichtungsversuche. Fehlerfortpflanzung für die Berechnung der Schichtdicke:

$$h = \frac{m_P}{A\rho} \quad (4.7)$$

an einem Zahlenbeispiel:

$$\begin{array}{lll} \Delta C_P = \pm 0,6 \% & C_P = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g} & \Delta C_P = \pm 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/g} \\ & m_P = 0,0145 \text{ g YPO}_4 & \Delta m_P = \pm 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ g} \\ \Delta A = \pm 17 \% & A = 0,75 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 & \Delta A = \pm 0,12 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \\ \Delta \rho = \pm 10 \% & \rho_{YPO_4} = 4,8 \text{ g/cm}^3 & \Delta \rho = \pm 0,5 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta h = \pm \sqrt{\left(\frac{1}{A\rho} \Delta m_P\right)^2 + \left(\frac{-m_P}{A^2\rho} \Delta A\right)^2 + \left(\frac{-m_P}{A\rho^2} \Delta \rho\right)^2} \quad (4.8)$$

$$\Delta h = \pm \sqrt{5,8 \cdot 10^{-18} + 4,7 \cdot 10^{-15} + 3,7 \cdot 10^{-14}} \quad (4.9)$$

$$\Delta h = \pm 2,05 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = 2 \text{ nm} \quad (4.10)$$

$$h = (4,1 \pm 2) \text{ nm} \quad (4.11)$$

Den größten Anteil liefert die Unsicherheit für die Dichte der Schichten, die deutlich vom Volumenwert für massives  $YPO_4$  abweichen kann. Damit ist die Fehlerfortpflanzung mit  $\pm 50 \%$  noch geringer als die Standardabweichung der Einzelversuche in einer Messreihe.

Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche aus REM-Aufnahmen wurde der mittlere Partikelradius vom 1 Mikrometer ermittelt und die Standardabweichung zu  $\pm 12 \%$  bestimmt (der Fehler für Partikelradius beträgt  $\pm 12 \%$ ). Der daraus berechnete Fehler für die spezifische Oberfläche beträgt  $\pm 17 \%$ :

$$\frac{\Delta A}{A} = \sqrt{2} \frac{\Delta r}{r} = \pm 17 \% \quad (4.12)$$

Bei der Säure-Base-Titration wurde der Fehler für die Bestimmung der Anzahl an basischen bzw. sauren Gruppen aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet. Der Fehler beträgt  $\pm 10 \%$ . Das wird am Beispiel für die Anzahl an basischen Gruppen gezeigt:

$$n_{(OH-)} YF_3 = \frac{V_{ges} C_{(OH-)}}{C_P} \quad (4.13)$$

Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta n_{(OH-)} Y F_3 = \pm \sqrt{\left(\frac{C_{(OH-)}}{C_P} \Delta V_{ges}\right)^2 + \left(\frac{V_{ges}}{C_P} \Delta C_{(OH-)}\right)^2 + \left(\frac{V_{ges} C_{(OH-)}}{C_P^2} \Delta C_P\right)^2} \quad (4.14)$$

An einem Zahlenbeispiel:

$$\begin{array}{lll} \Delta C_{(OH-)} = \pm 1 \% & C_{(OH-)} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} & \Delta C_{(OH-)} = \pm 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \\ \Delta V_{ges} = \pm 10 \% & V_{ges} = 0,0931 \text{ l} & \Delta V_{ges} = \pm 9,31 \cdot 10^{-3} \text{ l} \\ \Delta C_P = \pm 0,6 \% & C_P = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g} & \Delta C_P = \pm 1,86 \cdot 10^{-7} \text{ mol/g} \end{array}$$

$$\Delta n_{(OH-)} Y F_3 = \pm \sqrt{0,23 + 2,31 \cdot 10^{-3} + 0,03} \quad (4.15)$$

$$\Delta n_{(OH-)} Y F_3 = \pm 0,51 \quad (4.16)$$

$$n_{(OH-)} Y F_3 = 5,0 \pm 0,51 \quad (4.17)$$

Hier ist also die Volumenbestimmung der kritischste Fehler.

Als eine bedeutende Fehlerquelle ist die Neigung der Pulver zu Agglomerationsprozessen zu beachten. Diese führten auch unter heftigem Rühren nicht zu kolloid-chemisch hinreichend stabilen Suspensionen. Das erschwerte bzw. verhinderte die Ermittlung der isoelektrischen Punkte besonders bei den Zetapotenzial-Messungen mittels ESA-Methode (s. Abschnitt 4.1.1). Beim Zetapotenzial beträgt der Ablesefehler  $\pm 0,1$  mV und bei pH  $\pm 0,01$ . Diese wurden durch Fehlerbalken gekennzeichnet. Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben ist die Quantifizierung der Oberflächenchemie mittels Auswertung der Tiefenprofile aus SNMS als semiquantitativ zu betrachten. Die Kalibrierung der Sputterraten erwies sich als unmöglich, da die Messungen an in Indium-Folie eingepressten Pulvern durchgeführt wurden. Zu den Berechnungen der Tiefe wurde die Sputterrate nach [Hue98] zu  $0,35 \pm 0,05$  nm angenommen. Durch Festlegung einer einheitlichen Grenze für Schicht und Substrat für alle präparierten Materialien bei 20 % der Maximalintensität war aber eine relative Betrachtung der Proben untereinander möglich.

Bei den spektroskopischen Untersuchungen ist folgende Fehlerquelle zu beachten: die Dicke der mit Hilfe von Ethanol aufgetragenen Probe war schlecht zu kontrollieren, was insbesondere bei der Auswertung der Messkurven aus der diffusen Reflexion eine wesentliche Rolle spielt. Für die Berechnung der Absorptionskante aus der Kubelka-Munk-Funktion wird die Reflexion aus halbindefinierter Schicht in der Formel angegeben. Dies konnte aber nicht für alle untersuchten Proben eingehalten

werden.

Für die spektroskopische Untersuchungen wird für 10000 counts ein Fehler von  $\pm 100$  counts angegeben. Der Fehler für die Wellenlänge beträgt  $\pm 0,04$  nm [Kir06]. Allerdings war es bei allen angenommenen Parametern möglich, einen relativen Vergleich der Produkte auf der Skala zwischen den unterschiedlich präparierten Proben und den Referenzen zu machen, um somit Aussagen über die Beschichtung treffen zu können.



## 5 Schlussbetrachtung

Fluoridische Leuchtstoffe sind die erfolgversprechendsten Materialien, die Zwei-Photonen Emission nach Anregung im Vakuum-Ultraviolett zeigen, und gehören daher zu den Schlüsselkomponenten für eine zukünftige Generation von quecksilberfreien effizienten VUV-Xenonexcimerentladungslampen. Der Einsatz von Fluoriden ist in technischer Hinsicht denkbar, wenn sie zuvor in einer passiven, UV-transparenten Matrix isoliert worden sind. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden chemische Verfahren zur Umwandlung fluoridischer Leuchtstoffoberflächen in solche mit oxidischem Charakter untersucht. Als Modellsubstanzen für die Untersuchung der Bedeckungsmöglichkeiten wurden  $\text{YF}_3$ ,  $\text{YF}_3\text{:Pr}$  sowie zum Vergleich mit oxidischen Leuchtstoffen BAM ( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ ) ausgewählt. Es wurden verschiedene Verfahren untersucht, die auf einer topotaktischen Oberflächenreaktion, speziellen Sol-Gel-Verfahren in Wasser und Alkohol sowie CVD-artigen Verfahren basieren. Damit konnten Phosphat-, Borat- und daraus gemischte Bedeckungen realisiert werden. Um die optimalen Präparationsbedingungen der Beschichtungsverfahren zu finden, wurden wesentliche Parameter wie Behandlungstemperatur, Reaktionsdauer und Konzentration der Prekursorlösungen untersucht. Die Bedeckungen konnten mit verschiedenen oberflächensensitiven Methoden nachgewiesen werden. Allerdings ist es nicht gelungen, zweifelsfrei zu klären, ob die bedeckende Schicht die Oberfläche vollständig umgibt. Für einen sicheren Nachweis vollständiger Bedeckungen in der SNMS sind die Schichten zu dünn, auf REM-Aufnahmen konnten sie ebenfalls nicht detektiert werden und auch die XPS lieferte keine eindeutigen Ergebnisse.

Der Grund für die großen Schwankungen bei der Schichtdickenberechnung liegt nicht an der Messmethode (Bor- und Phosphoranalyse mittels Photometrie), sondern an der geringen Reproduzierbarkeit der einzelnen Beschichtungsversuche. Die Ungenauigkeit der Schichtdickenberechnung beruht vor allem auf die unterschiedlichen Mengen an Beschichtungsmaterial, die sich innerhalb einer Versuchsreihe auf der Oberfläche des Pulvers abgelagert haben. Gründe dafür sind die Agglomeration während des Beschichtungsprozesses, Reaktionen zwischen unterschiedlichen Beschichtungsmaterialien und Ablösung eines Teils der Beschichtung. Außerdem

wurden die Bedeckungen auf dem rekristallisierten und nicht rekristallisierten Pulver erprobt, die unterschiedliche spezifische Oberfläche aufweisen und somit, neben den extrem unsicheren Annahmen von Partikelgröße und Dichte, zu diesen Schwankungen beitragen.

Für alle untersuchten Proben ergab sich, dass eine Reaktionsdauer von 3 Stunden ausreichend war, um die oxidischen Schichten auf der Oberfläche fluoridischer Proben abzuscheiden, außer für die Proben, die mit nasschemischen Boratbeschichtungen bedeckt wurden (24 Stunden). Neben den nasschemischen Boratverfahren gehören auch die gemischten Methoden zu den zeitaufwändigsten. Die nasschemische Phosphatbeschichtung ergab eine maximale Schichtdicke von bis zu 72 nm; die nasschemische Boratbeschichtung bis zu 14 nm und deren Mischung bis zu 74 nm. Die nasschemisch durch Reaktion mit ortho-Phosphorsäure phosphatbeschichteten Proben wurden zur abschließenden Konsolidierung bei 400 °C getempert. Tendenziell fand mit steigender ortho-Phosphorsäurekonzentration eine Erhöhung der Schichtdicke statt.

XPS-Messungen an phosphatbeschichteten Pulvern bestätigten die Anwesenheit von P, O und F auf den Oberflächen. Allerdings tritt nach dem Beschichten immer noch ein (um ca. 60 % reduziertes) Fluor-Signal auf. Daraus ergab sich, dass die Beschichtung entweder sehr dünn oder aber porös ist und daher die Oberfläche nicht vollständig abdeckt. Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von Fluorophosphaten.

Für die nasschemisch boratbeschichteten Materialien zeigte sich bei Erhöhung der abschließenden Behandlungstemperatur, dass die Schichtdicke mit der Temperatur zunimmt (Maximale Schichtdicke von 14 nm für Tempersschritt bei 500 °C).

Für die gemischt nasschemisch beschichteten Proben wurden Einflüsse der Behandlungstemperatur und ortho-Phosphorsäurekonzentration auf die Schichtdicke beobachtet. Allerdings konnte aus den Werten keine Tendenz für eine Schichtdicken-Abnahme bzw. -Zunahme festgestellt werden.

Die Beschichtung mittels Sol-Gel-Verfahren ergab eine Schichtdicke von etwa 80 nm für das Aluminiumphosphat, für das Aluminiumborat von etwa 13 nm, für deren Mischung maximal bis zu 80 nm. Für die mit Aluminiumphosphat beschichteten Proben zeigte sich, dass ein Tempersschritt bei maximal 400 °C optimal war. Für die mit Aluminiumborat beschichteten Proben ergab sich dagegen, dass die erzielte Schichtdicke, in dem untersuchten Temperaturbereich (300 - 500 °C) unabhängig von der Behandlungstemperatur ist.

Für die gemischten Sol-Gel-, Sol-Gel-/nasschemisch und nasschemisch/Sol-Gel-Beschichtungen wurde kein großer Einfluss der Kontrollparameter (Behandlungs-

temperatur, Konzentration der Prekursorlösungen) auf die Schichtdicke festgestellt. Die Schichtdicken, die aus den SNMS-Tiefenprofilen bestimmt wurden, zeigen eine gute Korrelation mit den Werten, die aus der chemischen Analyse gewonnen wurden.

Die Messung des pH-abhängigen Zetapotenzials ergab, dass bei allen untersuchten oxidischen Beschichtungen, die sowohl mittels nasschemischen als auch Sol-Gel-Verfahren und deren Mischungen aufgebracht wurden, ein oxidischer Charakter der Oberfläche nachweisbar ist. In manchen Fällen sind die auftretenden Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Ladungsumkehr auf Probleme mit Agglomerationsprozessen und somit der Stabilität der Suspension zurückzuführen. Die angegebenen Werte der isoelektrischen Punkte sind mit den Referenzen und Literaturwerten vergleichbar.

Das CVD-artige Verfahren zeigte eine sehr geringe Abscheidegeschwindigkeit, so dass ein technischer Einsatz unwahrscheinlich erscheint. Eventuell könnte hier ein Einsatz der industriell angewandten *fluidized-bed* FB-CVD im UHV eine Lösung bieten.

Im Weiteren wurden die beschichteten Materialien auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Am Beispiel von  $\text{YF}_3\text{:Pr}$  konnte gezeigt werden, dass bis zu 90 % der ursprünglichen Lumineszenzintensität bei Einsatz einer Boratbeschichtung und bis zu 80 % bei Einsatz einer Phosphatbeschichtung erhalten bleiben.

Im Testbetrieb deuten sich stabilisierende Wirkungen für die Fluoride in den ersten 100 h an, die danach durch Volumendegradation überdeckt werden. Aus den Untersuchungen lässt sich schließen, dass die Beschichtungen die Anzahl der Defekte an der Oberfläche reduzieren, aber keinerlei Schutz gegenüber den in den Fluoriden im Wesentlichen auftretenden VUV-Strahlenschädigungen bieten, da die Schutzschichten im VUV transparent sind.

Anhand der Ergebnisse sowie der Handhabbarkeit könnte eine Rangfolge der Beschichtungen erstellt werden. Der Vergleich der unterschiedlich beschichteten Proben ergab, dass die einfache Boratbeschichtung (nasschemisch-14 nm oder Sol-Gel-13 nm), die ohne Kombination mit den anderen Verfahren präpariert wurde, zu den dünnsten Schichten führte. Es ist jedoch anzumerken, dass das Aluminiumborat-Verfahren zu gelb gefärbten Produkten führte und somit einen zusätzlichen Tempereschritt erforderte. Die oberflächenchemische Charakterisierung zeigte keine großen Unterschiede zwischen den präparierten Materialien. Anhand der spektroskopischen Untersuchungen konnten die zunehmenden Helligkeitsverluste der unterschiedlichen Bedeckungen auf  $\text{YF}_3\text{:Pr}$ -Leuchtstoff in der folgenden Reihenfolge gezeigt werden: nasschemisch Borat- < nasschemisch Phosphat- < Sol-Gel-Aluminiumphosphat- <



Sol-Gel gemischt Aluminiumphosphat/Aluminiumborat- < nasschemisch gemischt Phosphat-/Boratbeschichtung. Basierend auf diesen Befunden wurden die nasschemischen Borat- und Phosphatbeschichtungen als die Besten ausgewählt, da diese spektroskopischen Ergebnisse einen der wichtigsten Faktoren beschreiben - die VUV-Transparenz.

Um gesicherte Kenntnisse über die Schutzwirkung der Bedeckungen unter Bedingungen des Xenon-VUV-Entladungsplasmas zu erhalten, sind weitere Degradationsexperimente von Testlampen, die mit unterschiedlich beschichteten fluoridischen Leuchtstoffen hergestellt wurden, notwendig.

Die hier eingesetzten Beschichtungsmethoden sind in den meisten Fällen nicht zeitaufwändig (außer nasschemischen Boratbeschichtungen und gemischten Beschichtungen) und gehören in der Handhabung zu den relativ einfachen Verfahren.

Ergänzend zu den eingesetzten Beschichtungsverfahren könnten auch Versuche mit anderen Prekursorsystemen (auf Basis der Sol-Gel-Chemie) durchgeführt werden.

Da die Phosphate so reichhaltige Kristallchemie besitzen, könnten neben den einfachen Verbindungen (ortho-, meta-Phosphate) auch die Beschichtungen mit Polyphosphaten erprobt werden.

Die entwickelten Beschichtungsverfahren lassen sich auch nutzen, um den klassischen industriellen VUV-Leuchtstoff BAM weiter zu stabilisieren. Diese Ergebnisse wurden als Patent "Verfahren zur mehrfachen Beschichtung von BAM Leuchtstoffen" durch die Fa. Osram angemeldet.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse demonstrieren, dass unter Einsatz topotaktischer Oberflächenreaktion, Präzipitation, Sol-Gel-Verfahren und deren Kombination wenige Nanometer dicke oxidische Schichten auf der Oberfläche fluoridischer Partikel erzeugt werden können; der Oberflächencharakter lässt sich so gezielt von *fluoridisch* in *oxidisch* umwandeln.

## 6 Literaturverzeichnis

- [Alt03] H. Althues: Persönliche Mitteilung (2003)
- [Ama04] O. Amano, A. Sasahira, Y. Kani, K. Hoshino, M. Aoi, F. Kawamura: Solubility of lanthanide fluorides in nitric acid solutions in the dissolution process of FLUOREX reprocessing systems. *J. Nucl. Sci. Technol.* **41** (2004) 55–60
- [Amb96] R. Ambos: Analyse von silicatischen Gläsern und oxidischen Beschichtungen auf Gläsern mit der Sekundärneutraltelchen-Massenspektrometrie. Dissertation, TU Clausthal (1996)
- [Aru93] D. Arunava: Electrokinetics of phosphors. NIST special public. **856** (1993) 274–300
- [Ass06] S. Assemi, J. Nalaskowski, J. D. Miller, W. P. Johnson: Isoelectric Point of Fluorite by Direct Force Measurements Using Atomic Force Microscopy. *Langmuir* **22** (2006) 1403–1405
- [Bai73] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, S. R. Nylholm, A. F. Trotman-Dickenson: Comprehensive inorganic chemistry Vol 3. Pergamon Press, Headington Hill Hall, Oxford (1973)
- [Bat76] S. K. Batygov, B. I. Denker, V. A. Myzina: *Neorgan. Materialy* **12** (1976) 254–258
- [Bec98] J. Becker: Lumineszenzspektroskopische Untersuchung der intrinsischen Emissionen von BaF<sub>2</sub> und der Energietransfer-Prozesse in BaF<sub>2</sub>:Dy. Dissertation, DESY (1998)
- [Ben91] E. L. Benitez, D. E. Husk, S. E. Schnatterly, C. Tarrio: A surface recombination model applied to large features in inorganic phosphor efficiency measurements in the soft x-ray region. *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 3256–3260
- [Ben95] R. Bennewitz, C. Günther, M. Reichling, E. Matthias, S. Vijayalakshmi, A. V. Barnes, et al.: Size evolution of low energy electron generated Ca colloids in CaF<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 320–322
- [Ber76] H. Bergmann, G. Chack, D. Koschel, P. Kuhn, J. Wagner: *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie Seltenerdelemente Teil C 3 Sc, Y, La und Lanthanide Fluoride, Oxidfluoride und zugehörige Alkalidoppelverbindungen*. Springer Verlag, Lübeck (1976)

- [Ber91a] H. Bergmann, I. Hinz, C. Koeppel, U. Vetter, E. Warkentin: Gmelin Handbook of inorganic and organometallic chemistry Sc, Y, La-Lu vol C 11b Compounds with boron. Springer Verlag, Lübeck (1991)
- [Ber91b] J. K. Berkowitz, J. A. Olsen: Investigation of luminescent materials under ultraviolet excitation energies from 5 to 25 eV. *J. Lumin.* **50** (1991) 111–121
- [Bor03] <http://webmineral.com/data/Berlinite.shtml>, Aufgerufen am 02.03.03 (2003)
- [Bre01] M. Bredol:  $\zeta$ -potenzial und Adsorption. Praktikumsript (2001)
- [Bre02] M. Bredol, I. Mróz, D. Ilieva, M. Kirm: Metaphosphates as surface modifiers for fluoride phosphors. *DESY Annual Reports* **7906** (2002)
- [Bre06] D. Bregiroux, S. Lucas, E. Champion, F. Audubert, D. Bernache-Assollant: Sintering and microstructure of rare earth phosphate ceramics  $\text{REPO}_4$  with  $\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}$  or  $\text{Y}$ . *J. European Ceram. Soc.* **26** (2006) 279–287
- [Bro68] D. Brown: Halides of the Lanthanides and Actinides. John Wiley Sons, London (1968)
- [Bro93] R. K. Brow: Nature of Alumina in Phosphate Glass: I, Properties of Sodium Aluminophosphate Glass. *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 913–918
- [Cha94] V. Chakarian, T. D. Durbin, V. P.R., J. Yarmoff: Radiation damage of epitaxial  $\text{CaF}_2$  overlayers on  $\text{Si}(111)$  studied by photon-stimulated desorption: Formation of surface F centers. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (1994) 2159–2163
- [Cha99] J. C. C. Chan, H. Eckert: High-resolution  $^{27}\text{Al}$ - $^{31}\text{P}$  double resonance solid state NMR studies of aluminophosphate glasses. *Phosphorus Res. Bull.* **10** (1999) 475–483
- [Chi94] S. Chiou, H. T. Hahn: Ultrasonic Sol/Gel Processing of Aluminoborosilicate Glass and Its Composite with Carbon Fiber Reinforcement. *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 155–160
- [Chr95] G. Chryssikos, A. Patsis, E. Kamitsos, J. Kapoutsis, M. Karakassides, C. Trapalis, et al.: A structural assessment of glass formation in alkali borates: Melt quenching versus gel drying. *J. Mat. Sc. Lett.* **14** (1995) 268–270
- [Cra05] L. P. Cramer, T. D. Cumby, J. A. Leraas, S. C. Langford, J. T. Dickinson: Effect of surface treatments on self-trapped exciton luminescence in single-crystal  $\text{CaF}_2$ . *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 1035331–1035336

- [DESa] [www.desy.de/html/forschung/mitsynchrotron.html](http://www.desy.de/html/forschung/mitsynchrotron.html), Aufgerufen am 31.01.06
- [DESB] [www-hasyllab.desy.de/facility/experimental\\_stations/I/I\\_VUV.html](http://www-hasyllab.desy.de/facility/experimental_stations/I/I_VUV.html), Aufgerufen am 31.01.06
- [DR78] A. A. Del Re, C. Bartoletti, P. Fontana: Solubility of amorphous aluminum phosphate and the effect of humic acids. *Agrochimica* **22** (1978) 426–433
- [Dö02] H.-D. Dörfler: Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Springer Verlag, Heidelberg (2002)
- [Eck04] H. Eckert: persönliche Mitteilung (2004)
- [Eld92] M. L. Elder, Y. Hayden, J. H. Campbell, S. Payne, G. Wilke, C. Trapalis, et al.: Thermal-mechanical and physical-chemical properties of phosphate laser glasses. *Ceramic Transactions Solid-State Optical Materials* **28** (1992) 261–282
- [EO04] R. El Ounenzefi, S. Ono, A. Quema, M. Goto, M. Sakai, S. Nobuhiko, et al.: Design of wide-gap fluoride heterostructures für deep ultraviolet optical devices. *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 7655–7659
- [Fan83] I. Fanderlik: Optical Properties of Glass. Elsevier, Amsterdam (1983)
- [Fel01] C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, D. Wiechert: Quantum efficiency of down-conversion phosphor  $\text{LiGdF}_4\text{:Eu}$ . *J. Lumin.* **92** (2001) 245–254
- [Fin94] B. Finke, L. Schwarz, P. Gürtler, M. Kraas, M. Joppien, J. Becker: Optical properties of potassium rare earth orthophosphates of the type  $\text{K}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_2$ . *J. Lumin.* **6061** (1994) 975–978
- [Fir91] F. Firsching, S. Brune: Solubility products of the trivalent rare-earth phosphates. *J. Chem. Eng. Data* **36** (1991) 93–95
- [Fis95] R. A. Fischer: Erzeugung dünner Schichten: neue Herausforderungen für die Metallorganische Chemie. *Chemie in unsere Zeit* **29** (1995) 141–152
- [Gan92] F. Gan: Optical and spectroscopic properties of glass. Springer Verlag, New York (1992)
- [Gar06] [www.goek.tu-freiberg.de/oberseminar/OS\\_03\\_04/garstenberg.pdf](http://www.goek.tu-freiberg.de/oberseminar/OS_03_04/garstenberg.pdf), Aufgerufen am 19.06.06 (2006)
- [Gat03] A. Gatto, N. Kaiser, S. Günster, F. Ristau, D. Sarto, M. Trovo, M. Dainilov: Synchrotron radiation induced damages in optical materials. *SPIE* **4932** (2003) 366–373

- [Gmi00] E. Gminder: Lumineszenzspektroskopische Untersuchung der Erzeugung sekundärer Exzitonen in den festen Edelgasen Argon und Neon. Dissertation, DESY (2000)
- [Gre82] O. Greis, J. M. Haschke: Handbook on the physics and chemistry of rare earths vol 5. North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1982)
- [Hal94] L. E. Halliburton, G. Edwards: Radiation damage mechanisms in scintillator materials: applications to BaF<sub>2</sub> and CeF<sub>3</sub>. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **348** (1994) 423–434
- [Har92] M. Hartmann: Phosphatgläser zur Beschichtung von Schwermetallfluoridgläsern. Dissertation, TU Clausthal (1992)
- [Has79] J. M. Haschke: Halides in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K. A. Gschneider, Jr. and L. Eyring Vol 4. Elsevier North Holland, Amsterdam (1979)
- [Hel04] G. Hensch: Persönliche Mitteilung (2004)
- [Hid93] P. C. Hidber: Zusammenhang von Struktur und Wirkung von Carbonsäuren als Verflüssiger für wässrige  $\alpha$ -Aluminiumoxidsuspensionen. Dissertation, Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (1993)
- [Hik98] Y. Hikichi, T. Ota, K. Daimon, T. Hattori: Thermal, mechanical, and chemical properties of sintered xenotime-type RPO<sub>4</sub> (R=Y,Er,Yb, or Lu). J. Am. Ceram. Soc. **81** (1998) 2216–2218
- [Hol95] A. F. Hollemann, N. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie. de-Gruyter (1995)
- [Hue98] B. Hueber: Anfangsstadien der Korrosion von Schwermetallfluoridgläsern in Wasser. Dissertation, Universität Clausthal (1998)
- [Hui98a] M. Huisinga, N. Bouchaala, R. Bennewitz, E. Kotomin, M. Reichling, V. Kuzovkov, et al.: The kinetics of CaF<sub>2</sub> metallization induced by low-energy electron irradiation. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **141** (1998) 79–84
- [Hui98b] M. Huisinga, V. E. Puchin, M. Reichling: Photoemission from pure and electron irradiated CaF<sub>2</sub>. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **141** (1998) 528–532
- [Ili01a] D. Ilieva, B. Jivov, D. Kovacheva, T. Tsacheva, Y. Dimitriev, G. Bogachev, et al.: FT-IR and Raman spectra of Gd phosphate crystals and glasses. J. Non-Cryst. Solids **293-295** (2001) 562–568

- [Ili01b] D. Ilieva, D. Kovacheva, C. Petkov, G. Bogachev: Vibrational spectra of  $R(\text{PO}_3)_3$  metaphosphates ( $R = \text{Ga, In, Y, Sm, Gd, Dy}$ ). *J. Raman Spectroscopy* **32** (2001) 893–899
- [Jae87] R. E. Jaeger, L. J. B. Vacha: Flox Fibers: Fluoride Glasses with Oxide Overclad. *Mat. Sci. Forum* **19/20** (1987) 419–430
- [Jeo01] B. Jeon, G. Y. Hong, Y. Yoo, J. Yoo: Spherical  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  phosphor prepared by aerosol pyrolysis technique for PDP Applications. *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) H128–H131
- [Joh95] H. Johansen, S. Gogoll, E. Stenzel, M. Reichling, E. Matthias: SEM-Analysis of fracture features formed in excimer-laser induced surface damage of  $\text{CaF}_2$ . *Radiation Effects and Defects in Solids* **136** (1995) 151–156
- [Jon85] R. G. Jonasson, G. M. Bancroft, H. W. Nesbitt: Solubilities of some hydrous REE phosphates with implications for diagenesis and sea water concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49** (1985) 2133–2139
- [Jü98] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda: New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays. *Angewandte Chemie-International Edition* **37** (1998) 3085–3103
- [Jü01a] T. Jüstel, J. Krupa, D. U. Wiechert: VUV spectroscopy of luminescent materials for plasma display panels and Xe discharge lamps. *J. Lumin.* **93** (2001) 179–189
- [Jü01b] T. Jüstel, D. U. Wiechert, C. Lau, D. Sendor, Kynast: Optically Functional Zeolites: Evaluation of UV and VUV Stimulated Photoluminescence Properties of  $\text{Ce}^{3+}$ - and  $\text{Tb}^{3+}$ -doped Zeolite X. *Advanced Functional Materials* **11** (2001) 105–110
- [Jü05a] T. Jüstel: [www.fh-muenster.de](http://www.fh-muenster.de), Vorlesungsmanuskript (2005)
- [Jü05b] T. Jüstel: Persönliche Mitteilung (2005)
- [Jü06] T. Jüstel: [www.fh-muenster.de/FB1/Juestel/Bandgaps-Densities-IEPs-RefractiveIndices.pdf](http://www.fh-muenster.de/FB1/Juestel/Bandgaps-Densities-IEPs-RefractiveIndices.pdf), Aufgerufen am 01.03.06 (2006)
- [Kir06] M. Kirm: persönliche Mitteilung (2006)
- [Kle88] L. C. Klein: *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes*. Noyes Publications, New Jersey (1988)
- [Kle06] A. Klein: *Materialwissenschaften-Anorganische Materialien*. [www.uni-graz.at](http://www.uni-graz.at), Vorlesungsmanuskript. Aufgerufen am 05.01.06 (2006)
- [Kol01a] E. van der Kolk: *Vacuum Ultraviolet Phosphors for Lamps and Displays*. Dissertation, TU Delft (2001)

- [Kol01b] E. van der Kolk, P. Dorenbos, A. Vink, C. van Eijk, A. Lakshmanan: Vacuum ultraviolet excitation and emission properties of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{MSO}_4$  ( $\text{M}=\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ , and  $\text{Ca}$ ) and predicting quantum splitting by  $\text{Pr}^{3+}$  in oxides and fluorides. *Phys. Rev. B* **64** (2001) 195129
- [Kre41] N. J. Kreidl, W. A. Weyl: Phosphates in ceramic ware: IV, Phosphate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **24** (1941) 372–378
- [Kru97] J. C. Krupa, M. Queffelec: UV and VUV optical excitations in wide band gap materials doped with rare earth ions: 4f–5d transitions. *J. Alloys and Compounds* **250** (1997) 287–292
- [Kue02] S. Kueck, I. Sokólska: High Energetic Transitions in  $\text{Pr}^{3+}$ -Doped Polycrystalline  $\text{LiCaAlF}_6$  and  $\text{LiSrAlF}_6$ . *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) J27–J30
- [Les05] M. Leschik: Diffusion von Wasser in rhyolitischen Gläsern und Schmelzen. Dissertation, TU Clausthal (2005)
- [Lev84] C. G. Levey, T. J. Glynn, W. M. Yen: Excitation of the  $^1\text{S}_0$  state of  $\text{Pr}^{3+}$  in crystal hosts. *J. Lumin.* **31–32** (1984) 245–247
- [Lez06a] M. M. Lezhnina: persönliche Mitteilung (2006)
- [Lez06b] M. M. Lezhnina, J. T., H. Kätker, D. Wiechert, U. Kynast: Efficient Luminescence from rare-Eart Fluoride Nanopartickles with optically Functionall Shells. *Adv. Functional Mat.* **17** (2006) 935–942
- [Lia02] H. Liang, Y. Tao, Q. Su, S. Wang: VUV–UV Photoluminescence Spectra of Strontium Orthophosphate Doped with Rare Earth Ions. *J. Solid State Chem.* **167** (2002) 435–440
- [Lin99] R. Lindner, M. Reichling, E. Matthias, H. Johansen: Excitation of the  $^1\text{S}_0$  state of  $\text{Pr}^{3+}$  in crystal hosts. *Appl. Phys. B* **68** (1999) 233–241
- [Lin00] R. Lindner: Bildungs- und Relaxationsdynamik von Self-Trapped-Excitons in Erdalkalifluoriden. Dissertation, Berlin (2000)
- [Liu97] X. Liu, R. Byrne: Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61** (1997) 1625–1634
- [Mal03] Malvern Instruments Ltd Zetasizer nanoseries. Anwenderhandbuch (2003)
- [Man72] A. W. Mann, D. J. M. Bevan: Intermediate fluorite-related phases in the  $\text{Y}_2\text{O}_3$ — $\text{YF}_3$  system—Examples of one-dimensional ordered intergrowth. *J. Solid State Chem.* **5** (1972) 410–418
- [Mar01] A. E. Marino, S. R. Arrasmith, L. L. Gregg, S. D. Jacobs, D. Chen, Y. Duc: Durable phosphate glasses with lower transition temperatures. *J. Non-Cryst. Solids* **289** (2001) 37–41

- [Mas00] Y. Masayuki, A. Yoshiyuki: Glasses for photonics. Cambridge University Press, Cambridge (2000)
- [Mat93] ESA-800 System Operating Manual. Matec Applied Science (1993)
- [Maz85] O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya: Handbook of glass data Part B single component and binary non-silicate oxide glasses. Elsevier, Amsterdam (1985)
- [Maz91] O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya: Handbook of glass data Part D ternary non-silicate glasses. Elsevier, Amsterdam (1991)
- [Men86] M. P. Menon, J. James, J. D. Jackson: Complexation, solubilities and thermodynamic functions for Cerium(III)fluoride-water system. J. Radioanal. Nucl. Chem. **102** (1986) 419–428
- [Nak00] T. Nakajima, B. Zemva, A. Tressaud: Advanced inorganic fluorides Synthesis, Characterization and Applications. Elsevier, Amsterdam (2000)
- [Ned02] J. Nedelec, D. Avignant, R. Mahiou: Soft Chemistry Routes to YPO<sub>4</sub>-Based Phosphors: Dependence of Textural and Optical Properties on Synthesis Pathways. Chem. Mater. **14** (2002) 651–655
- [Neg03] E. Negodine: Inter- and Intraconfigurational Luminescence of LiYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> under selective VUV Excitation. Dissertation, DESY (2003)
- [Nis02] T. Nishimatsu, N. Terakubo, H. Miuzeki, Y. Kawazoe, D. A. Pawlak, K. Shimamura, et al.: Band Structures of Perovskite-Like Fluorides for Vacuum-Ultraviolet-Transparent Lens Materials. Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) L365–L367
- [Obe89] J. Oberndorfer, B. Dobias: Adsorption mechanism of anionic surfactants on sparingly soluble minerals. Coll. Surf. **41** (1989) 69–76
- [Pan05a] V. Pankratov, M. Kirm, H. von Seggern: Exciton emission and defect formation luminescence in yttrium fluoride. Phys. Stat. Sol. c **2** (2005) 371–374
- [Pan05b] V. Pankratov, M. Kirm, H. von Seggern: Intrinsic luminescence in yttrium fluoride. J. Lumin. **113** (2005) 145–150
- [Pie01] L. von Pieterse: Charge Transfer and  $4f^n-4f^{n-1}$  5d Luminescence of Lanthanide Ions. Dissertation, Universiteit Utrecht (2001)
- [Pip74] W. W. Piper, J. A. DeLuca, F. S. Ham: Cascade fluorescent decay in Pr<sup>3+</sup>-doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light. J. Lumin. **8** (1974) 344–348



- [Por76] J. Portier: Solid state chemistry of ionic fluorides. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 475–486
- [Pri00] A. J. Priven: Calculation of the viscosity of glass-forming melts: V. Binary borate systems. *Glass Phys. Chem.* **6** (2000) 541–558
- [Pro06] Priven-2000. *Glass Science - Software* (2006)
- [Raa04] D. Raab, K. Hartmann, D. Hülsenberg: Lösliche Boratgläser als Alternative zur Schmelzkerntechnologie. 78. Glastechnische Tagung Nürnberg (2004) 279–282
- [Rad01] E. Radzhabov: Creation of trapped electrons and holes in alkaline-earth fluoride crystals doped by rare-earth ions. *J. Phys. Condens. Matter* **13** (2001) 10955–10967
- [Rei96] M. Reichling, R. Wilson, R. Bennewitz, R. Williams, S. Gogoll, E. Stenzel, et al.: Surface colloid evolution during low-energy electron irradiation of  $\text{CaF}_2$  (111). *Surf. Sci.* **366** (1996) 531–544
- [Ron95] C. R. Ronda: Phosphors for lamps and displays: an applicational view. *J. Alloys Comps.* **225** (1995) 534–538
- [Ron04] C. R. Ronda: Persönliche Mitteilung (2004)
- [Sar99] E. Sarantopoulou, Z. Kollia, A. C. Cefalas:  $4f^95d-4f^{10}$  spin-allowed and spin-forbidden transitions of  $\text{Ho}^{3+}$  ions in  $\text{LiYF}_4$  single crystals in vacuum ultraviolet. *Optics Commun.* **169** (1999) 263–274
- [Sch88] H. Scholze: *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*, Band **3**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1988)
- [Sch95] J. Schuricht: Tiefenauflösende Analyse von Außenluftaerosolpartikeln mit Sekundärmassenspektrometrie. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1995)
- [Sch03] D. Schiffbauer: Quantum Cutting in Selten-Erd-dotierten neuen Wirtsgittern. Dissertation, Universität zu Köln (2003)
- [Sch05] D. Schiffbauer: Persönliche Mitteilung (2005)
- [Shi99] S. Shionoya, W. M. Yen: *Phosphor Handbook*. CRC Press, Boca Raton, Florida (1999)
- [Sok01] I. Sokólska, S. Kück: Observation of photon cascade emission in the  $\text{Pr}^{3+}$ -doped perovskite  $\text{KMgF}_3$ . *Chem. Phys.* **270** (2001) 355–362
- [Som74a] J. L. Sommerdijk, A. Bril, A. W. de Jager: Luminescence of  $\text{Pr}^{3+}$ -Activated fluorides. *J. Lumin.* **9** (1974) 288–296

- [Som74b] J. L. Sommerdijk, A. Bril, A. W. de Jager: Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium. *J. Lumin.* **8** (1974) 341–343
- [Ste70] J. Stezowski, H. Eick: Nonstoichiometry in the samarium(II) fluoride-samarium(III) fluoride system. *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1102–1105
- [Ste00a] B. Steeg: Erzeugung sekundärer Exzitonen in festem Xenon untersucht mit Hilfe der Lumineszenzspektroskopie. Dissertation, DESY (2000)
- [Ste00b] G. Steffen: Farbe und Lumineszenz von Mineralien. ENKE im Gheorg Thieme Verlag, Stuttgart (2000)
- [Sto04] J. W. Stouwdam, F. C. J. M. van Veggel: Improvement in the Luminescence Properties and Processability of  $LaF_3/Ln$  and  $LaPO_4/Ln$  Nanoparticles by Surface Modification. *Langmuir* **20** (2004) 11763–11771
- [Tol00] V. P. Tolstoi, B. S. Zhuchkov, I. V. Murin: Surface chemistry of group IIA and IIIB fluorides in air by diffuse reflectance spectroscopy. *Inorg. Mat.* **36** (2000) 99–100
- [Tom69] T. Tomiki, T. Miyata: Optical Studies of Alkali Fluorides and Alkaline Earth Fluorides in VUV Region. *J. Phys. Socs. Jap.* **27** (1969) 658–678
- [Tru02] M. True, M. Kirm, H. Lichtenberg, E. Negodin, E. Suljoti, S. Vielhauer, et al.: VUV spectroscopy of nominally pure,  $Tm^{3+}$  and  $Mn^{2+}$  doped  $LiCaAlF_6$  single crystals. *Hasylab Annual Reports* (2002) File 7699
- [Tru04] M. True: Fine structure in d-f and f-f transitions of  $Tm^{3+}$  and systematic investigation of  $3d^5$ - $3d^44s$  absorption of  $Mn^{2+}$  doped fluorides. Dissertation, Universität Hamburg (2004)
- [Tsu02] T. Tsujibayashi, K. Toyoda, S. Sakuragi, M. Kamada, M. Itoh: New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays. *Angewandte Chemie-International Edition* **80** (2002) 2883–2885
- [Vie03] S. Vielhauer: Innerschalenanregungen und sekundäre Exzitonen in Edelgasfestkörpern. Dissertation, Universität Hamburg (2003)
- [Vol97] F. Vollkommer, L. Hitzschke: Durchbruch bei der effizienten Erzeugung von Excimer-Strahlung. *Phys. Bl.* **53** (1997) 887–889
- [Wea82] R. C. Weast, M. J. Astle: Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton (1982)
- [Web03] M. J. Weber: Handbook of optical materials. CRC Press, Boca Raton (2003)

- [Weg99a] R. Wegh: Vacuum ultraviolet spectroscopy and quantum cutting. Dissertation, Universiteit Utrecht (1999)
- [Weg99b] R. T. Wegh, H. Donker, K. Oskam, A. Meijerink: Visible quantum cutting in  $\text{Eu}^{3+}$ -doped gadolinium fluorides via downconversion. *J. Lumin.* **82** (1999) 93–104
- [Weg99c] R. T. Wegh, H. Donker, K. Oskam, A. Meijerink: Visible Quantum Cutting in  $\text{LiGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}$  Through Downconversion. *Science* **283** (1999) 663–666
- [Weg00] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. van Loef, K. Oskam, A. Meijerink: Quantum cutting through downconversion in rare-earth compounds. *J. Lumin.* **87-89** (2000) 1017–1019
- [Wel91] T. Welker: Recent developments on phosphors for fluorescent lamps and cathode-ray tubes. *J. Lumin.* **48-49** (1991) 49–56
- [Wil03] S. Wildhack: Herstellung flüssigphasengesinterter Schichtkomposite aus SiC und AlN. Dissertation, Universität Stuttgart (2003)
- [Woj94] A. J. Wojtowicz, M. Balcerzyk, D. Wisniewski, A. Lempicki: Scintillation Light Trapping and Radiation Damage in  $\text{Ce}_3$ . *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **41** (1994) 713–718
- [Wuc88] A. Wucher, F. Nowak, W. Reuter: Relative elemental sensitivity factors in secondary neutral mass spectrometry. *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 2265–2271
- [Zac51] W. H. Zachariasen: Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XIV. Oxyfluorides, XOF. *Acta Cryst.* **4** (1951) 231–236
- [Zac97] M. Zachau: Photocalorimetric measurement of the quantum efficiencies of phosphors. *J. Lumin.* **72-74** (1997) 792–793
- [Zac06] M. Zachau: persönliche Mitteilung (2006)
- [Zal53] A. Zalkin, D. H. Templeton: The crystal structure of  $\text{YF}_3$  and related compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2453–2458
- [Zeh02] A. Zehe, A. Ramirez, A. Tempel, E. Torres-Tapia: Restrained relaxation of stress in MBE-grown thin film of  $\text{CaF}_2$  on (111) silicon. *Superficies y Vacio* **15** (2002) 40–44
- [Zha51] F. G. Zharovskii: The solubility of phosphates. *Trudy Komissii Anal. Khim.* **3** (1951) 101–115
- [Zha03] L. Zhang, C. C. Chan, H. Eckert, G. Hensch, L. Hoyer, G. H. Frischat: Novel Sol-Gel Synthesis of Sodium Aluminophosphate Glass Based on Aluminium Lactate. *Chem. Mater.* **15** (2003) 2702–2710

- [Zha06] L. Zhang, H. Eckert: Short- and Medium-Range Order in Sodium Aluminophosphate Glasses: New Insights from High-Resolution Dipolar Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 8946–8958
- [Zü98] L. Züchner, J. Chan, W. Müller-Warmuth, H. Eckert: Short-Range Order and Site Connectivities in Sodium Aluminoborate Glasses: I. Quantification of local Environments by High-Resolution  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ , and  $^{27}\text{Al}$  Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4495–4506



## 7 Anhang

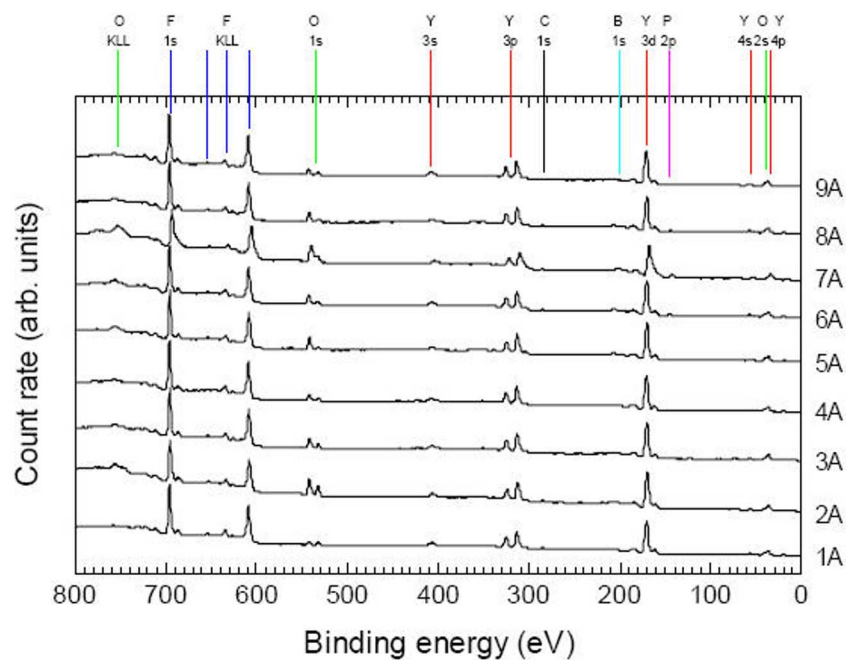


Abbildung 7.1: XPS-Analyse. Verweis von Kapitel 4.1.1.

Proben Bezeichnung: 1A-2A: boratbeschichtetes  $\text{YF}_3$

3A-9A: phosphatbeschichtetes  $\text{YF}_3$  beschichtet mit 0,8 M (4A, 5A, 6A, 8A, 9A)  
bzw. 1,2 M ortho-Phosphorsäure (3A, 7A)

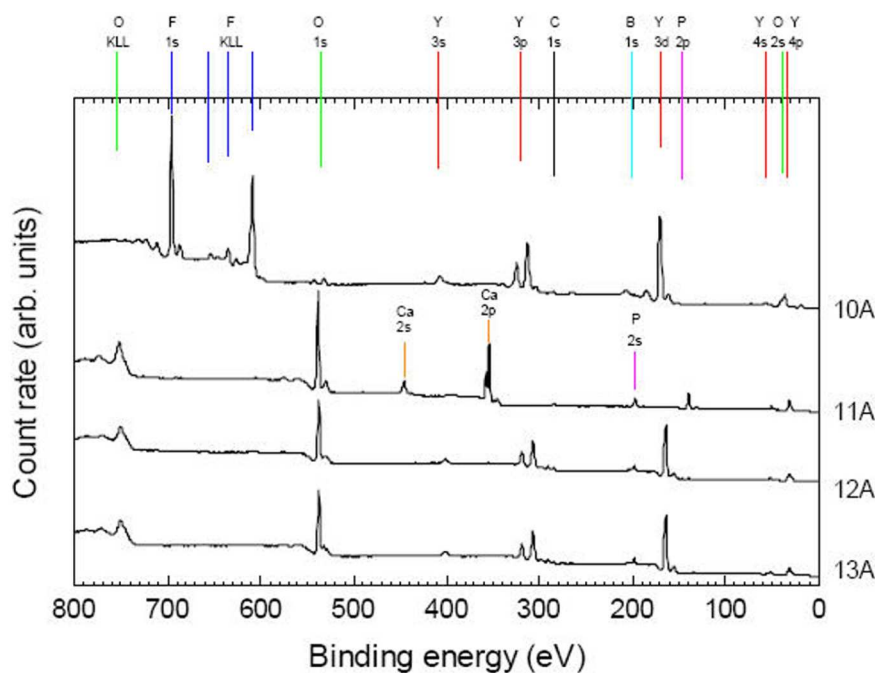


Abbildung 7.2: XPS-Analyse-Fortsetzung; Referenzsubstanzen 10A:  $\text{YF}_3$ ; 11A:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; 12A-13A:  $\text{YPO}_4$ .

Tabelle 7.1: Chemische Zusammensetzung aus XPS-Messung für phosphatbeschichtetes  $\text{YF}_3$ . Es wurden zwei unterschiedliche Sauerstoffbindungen gemessen: 1. chemisch gebunden an Phosphor-Beschichtung und 2. auf Grund von Oberflächenkontamination ( $\text{O}_{\text{cont}}$ ) wie z. B.  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Verweis von Kapitel 4.1.1.

Probe	Y [at%]	F [at%]	F/Y	O [at%]	$\text{O}_{\text{cont}}$	$\text{O}/\text{O}_{\text{cont}}$	P [at%]	C [at%]
1A	20,6	62,5	3,03	6,3	6,3	1,00	-	4,4
2A	17,2	40,5	2,35	24,1	13,6	1,78	-	4,6
3A	20,1	53,5	2,66	16,0	6,7	2,38	2,2	1,5
4A	21,0	59,0	2,81	12,5	5,3	2,36	1,2	1,0
5A	20,2	50,5	2,50	20,6	5,6	3,65	1,4	1,7
6A	19,2	51,2	2,67	18,6	6,5	2,84	2,8	1,7
7A	17,1	40,5	2,37	25,0	8,9	2,79	5,8	2,7
8A	20,3	55,3	2,72	14,9	5,8	2,60	2,1	1,6
9A	20,5	59,8	2,92	10,1	5,4	1,89	1,2	3,0
10A	22,5	68,6	3,05	2,6	4,9	0,53	-	1,4
Probe	Ca [at%]	-	-	O [at%]	-	-	P [at%]	C [at%]
11A	17,9	-	-	62,7	-	-	13,5	5,9

Tabelle 7.2: Löslichkeitsprodukte von Fluoriden und Phosphaten. Verweis von Kapitel 1.4 und 1.6.

Material	$K_p$	Quelle
$\text{SrF}_2$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	[Tol00]
$\text{CaF}_2$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	[Wea82]
$\text{BaF}_2$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	[Wea82]
$\text{MgF}_2$	$7,1 \cdot 10^{-9}$	[Wea82]
$\text{CeF}_3$	$4,36 \cdot 10^{-18}$	[Men86]
$\text{LaF}_3$	$1,4 \cdot 10^{-18}$	[Tol00]
$\text{NdF}_3$	$10^{-18.6}$	[Ama04]
$\text{LaPO}_4$	$3,75 \cdot 10^{-23}$	[Jon85]
$\text{LaPO}_4$	$10^{-26.15}$	[Fir91]
$\text{YPO}_4$	$10^{-24.76}$	[Fir91]
$\text{YPO}_4$	$10^{-25}$	[Liu97]
$\text{YbPO}_4$	$10^{-26.17}$	[Fir91]
$\text{AlPO}_4$	$5,8 \cdot 10^{-19}$	[Zha51]

Tabelle 7.3: Isoelektrischer Punkt (I.E.P) für einige optische Materialien. (\*) Im Fall von  $\text{YPO}_4$  handelt es sich um den I.E.P.-Wert vom  $\text{YPO}_4\text{:Bi}$ . Verweis von Kapitel 4.1.1, 4.1.2, 4.1.5.2.

Material	I.E.P. [pH]	Quelle
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$	9,5	[Jü06]
	9,85	[Aru93]
$\text{Y}_2\text{O}_3$	9,1	[Jü06]
$\text{SrB}_4\text{O}_7\text{:Eu}$	11,2	[Aru93]
$\text{YBO}_3$	8,5	[Jü06]
$\text{YPO}_4$	4,5*	[Jü06]
$\text{LaPO}_4$	7,8	[Jü06]
$\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$	6,6	[Aru93]
$\text{AlPO}_4$ amorph	6,2	[DR78]
$\text{Ca}_5(\text{F,Cl})(\text{PO}_4)_3\text{:Sb,Mn}$	2,3	[Aru93]
$\text{CaF}_2$	6,6	[Obe89]
	9,2	[Ass06]



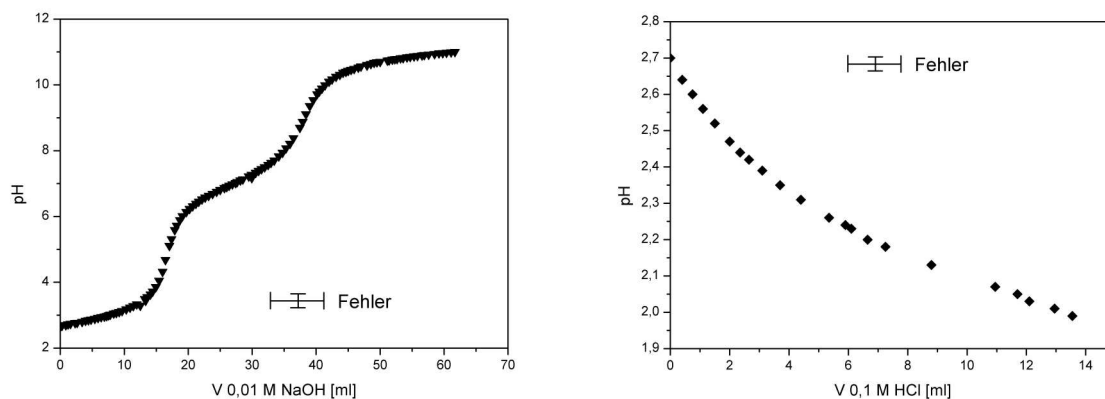


Abbildung 7.3: Säure-Base-Titration von aus 1,2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$  mit 0,01 M NaOH (links) und mit 0,1 M HCl (rechts). Proben getrocknet bei 120 °C. Verweis von Kapitel 4.1.1.

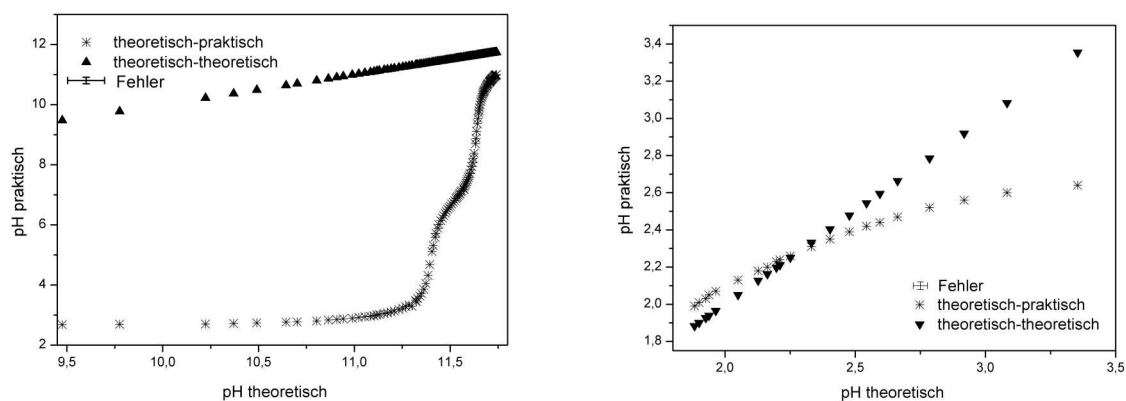


Abbildung 7.4: Praktischer vs. theoretischer pH-Wert von aus 1,2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , bei 120 °C getrocknet, mit 0,01 M NaOH (links) und mit 0,1 M HCl (rechts). Verweis von Kapitel 4.1.1.

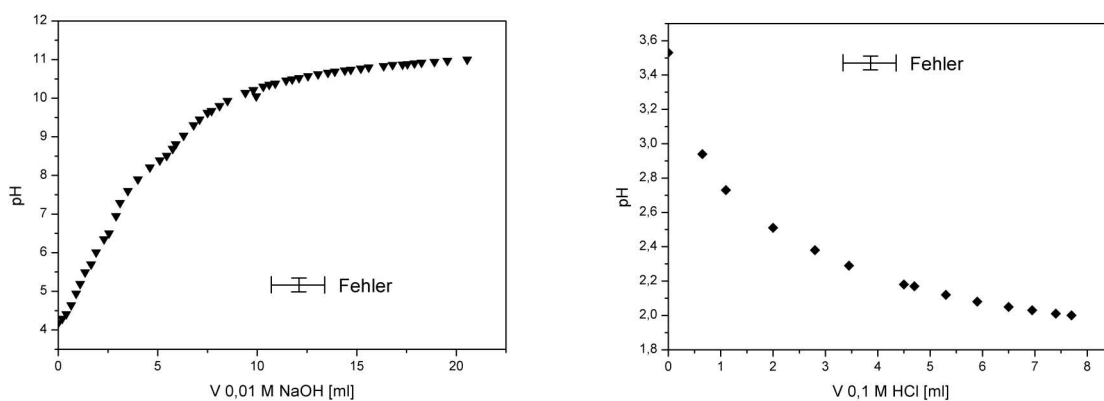


Abbildung 7.5: Säure-Base-Titration von aus 1,2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$  mit 0,01 M NaOH (links) und mit 0,1 M HCl (rechts). Probe getempert bei 400 °C. Verweis von Kapitel 4.1.1.

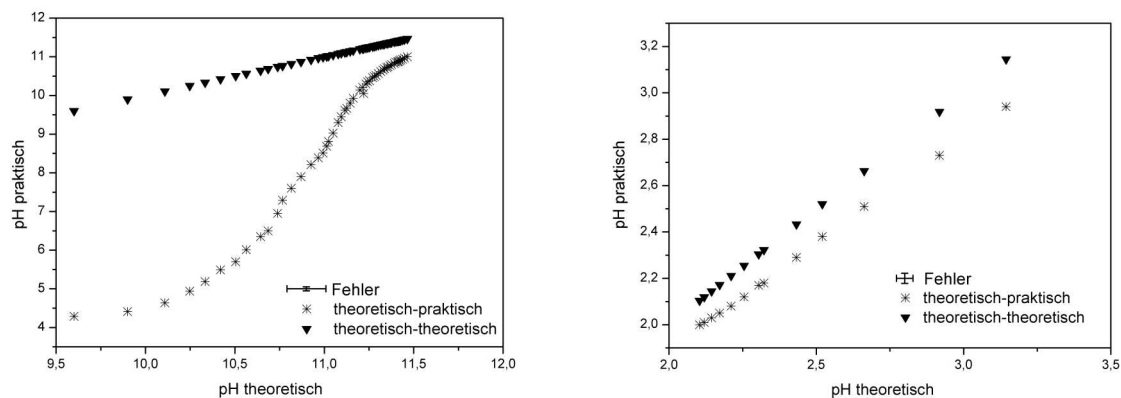


Abbildung 7.6: Praktischer vs. theoretischer pH-Wert von aus 1,2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  phosphatbeschichtetem  $\text{YF}_3$  bei 400 °C getempert mit 0,01 M NaOH (links) und mit 0,1 M HCl (rechts). Proben getempert bei 400 °C. Verweis von Kapitel 4.1.1.

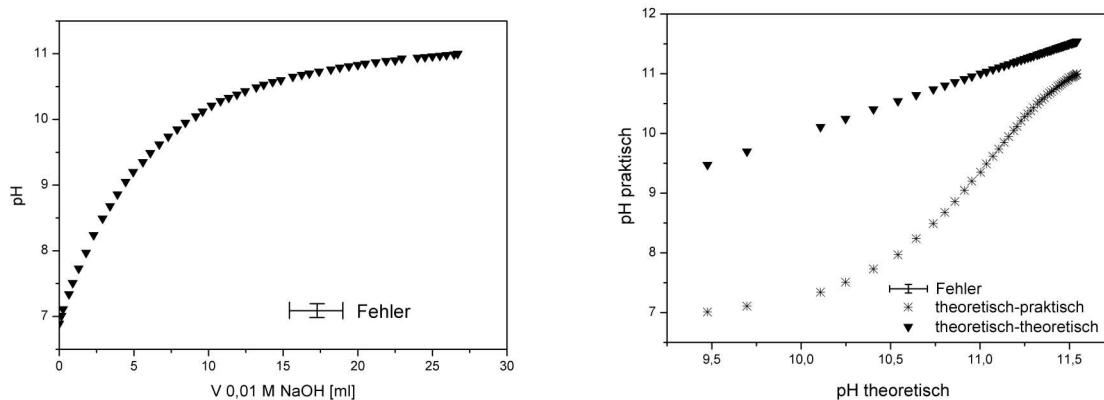


Abbildung 7.7: Basen-Titration von boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$  mit 0,01 M NaOH (links) und praktischer vs. theoretischer pH Wert (rechts). Probe getempert bei 300 °C. Verweis von Kapitel 4.1.2.

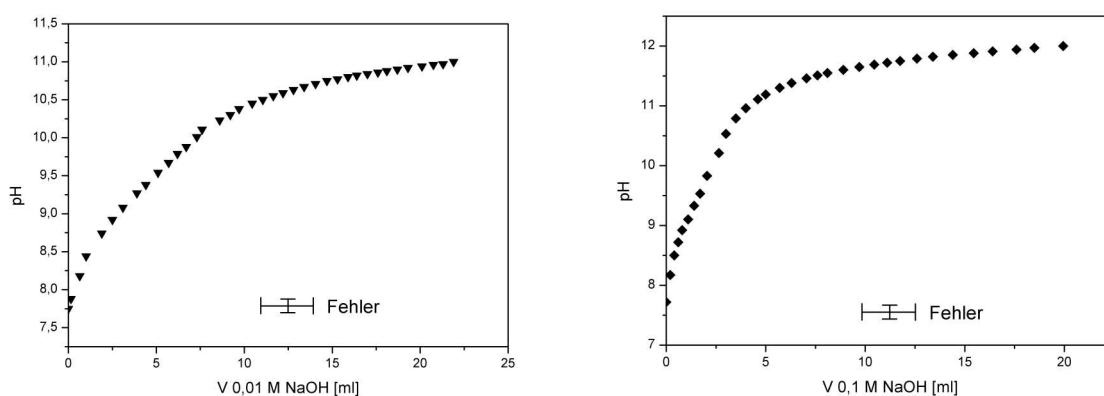


Abbildung 7.8: Basen-Titration von mit boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$  mit 0,01 M NaOH (links) und mit 0,1 M NaOH (rechts). Probe getempert bei 500 °C. Verweis von Kapitel 4.1.2.

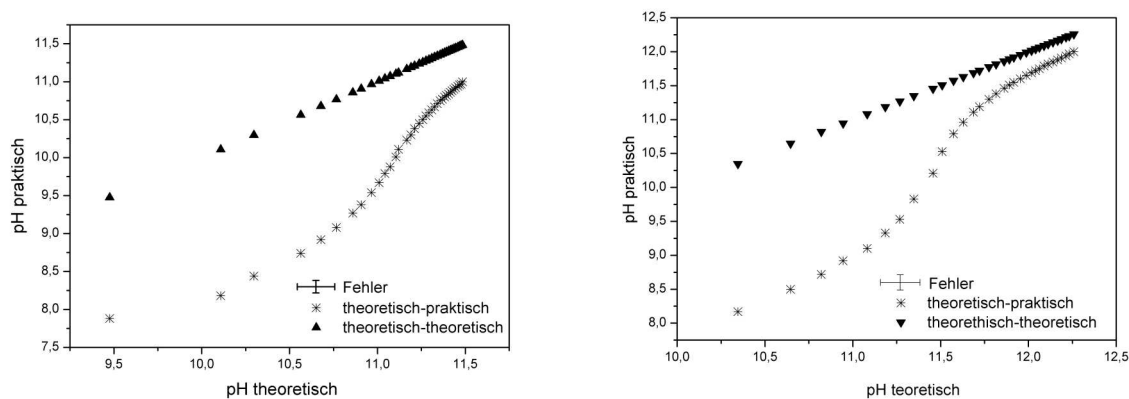


Abbildung 7.9: Praktischer vs. theoretischer pH-Wert von boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , bei 500 °C getempert, mit 0,01 M NaOH (links) und mit 0,1 M NaOH (rechts). Verweis von Kapitel 4.1.2.

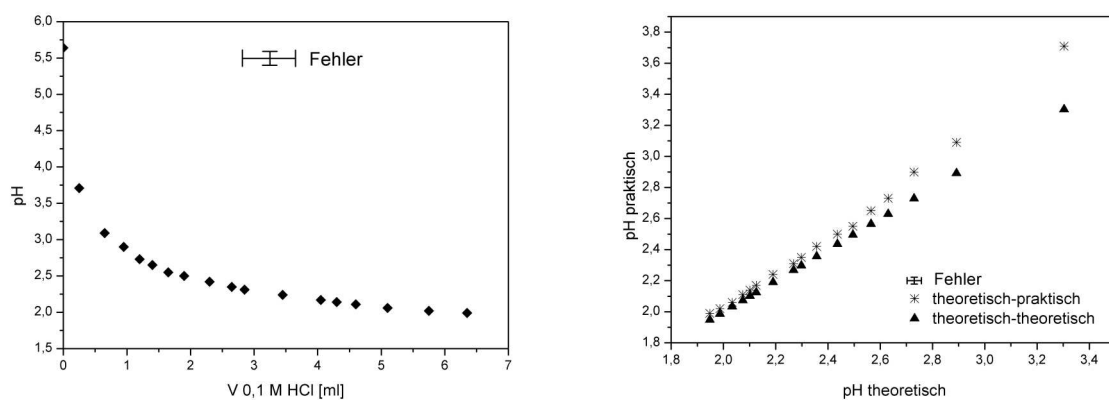


Abbildung 7.10: Säure-Titration von boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$  mit 0,1 M HCl, getempert (links), und praktischer vs. theoretischer pH Wert (rechts). Probe getempert bei 500 °C. Verweis von Kapitel 4.1.2.

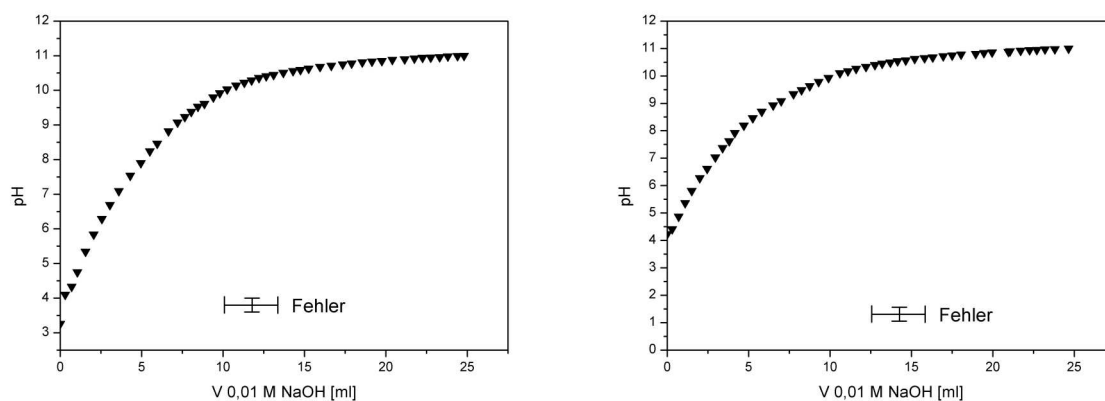


Abbildung 7.11: Basen-Titration von phosphat-/boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$ , mit 0,01 M NaOH, bei 300 °C (links) und bei 500 °C (rechts) getempert, beschichtet mit 1,2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Verweis von Kapitel 4.1.4.

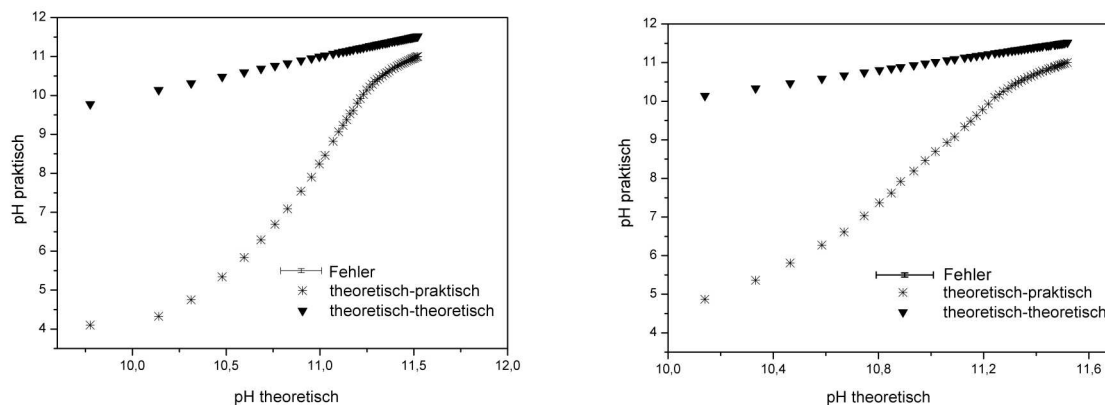


Abbildung 7.12: Praktischer vs. theoretischer pH-Wert von phosphat-/boratbeschichtetem  $\text{YF}_3$  bei 300 °C (links) und 500 °C (rechts) getempert, beschichtet mit 1,2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Verweis von Kapitel 4.1.4.

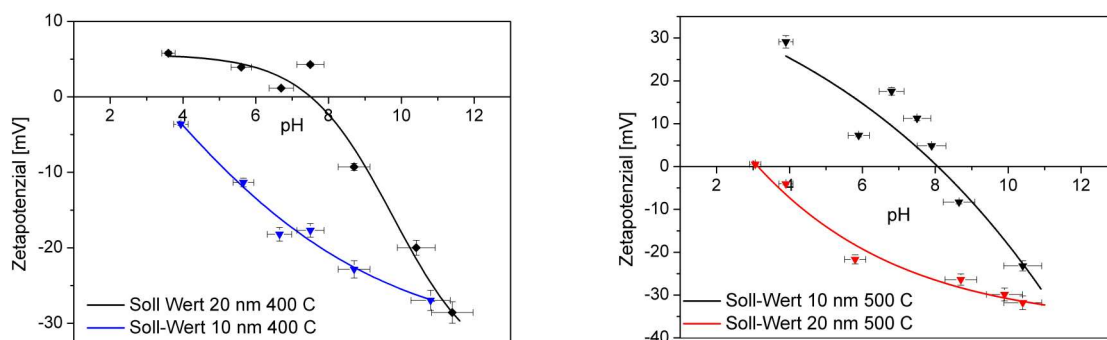


Abbildung 7.13: Zetapotenzial-Messung mittels Laser-Licht-Elektrophorese für aluminiumphosphatbeschichtetes  $\text{YF}_3$ , getempert bei 400 °C (links) und 500 °C (rechts). Verweis von Kapitel 4.1.5.1.

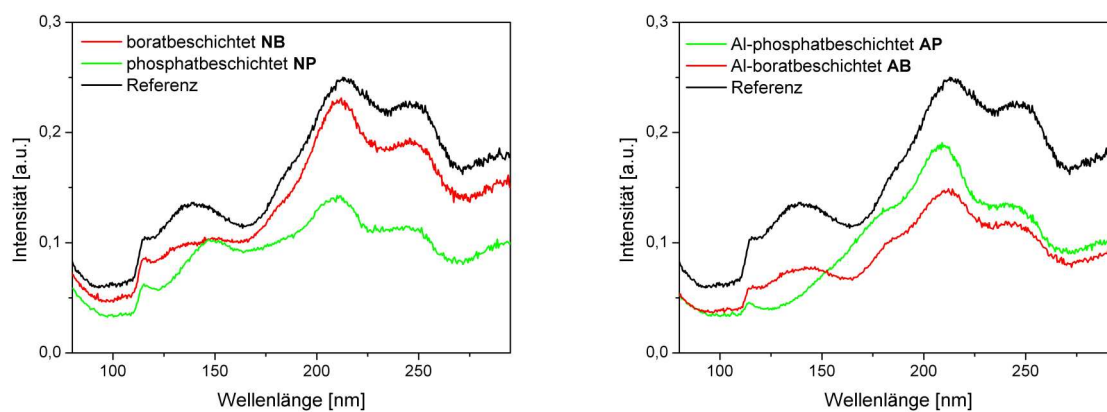


Abbildung 7.14: Reflexionsspektren von nasschemisch beschichtetem (links) und Sol-Gel-beschichtetem  $\text{YF}_3$  (rechts) bei Raumtemperatur. Verweis von Kapitel 4.2.1.

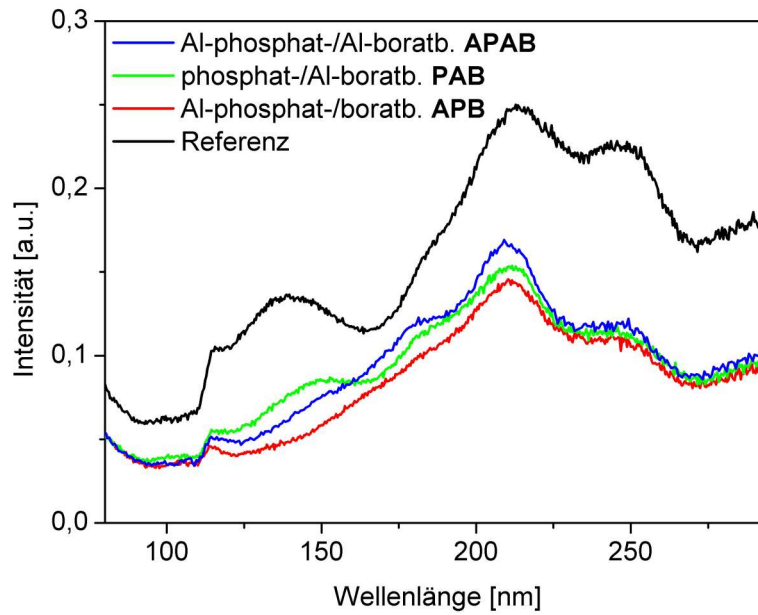


Abbildung 7.15: Reflexionsspektren von gemischt-beschichtetem  $\text{YF}_3$  bei Raumtemperatur. Verweis von Kapitel 4.2.1.

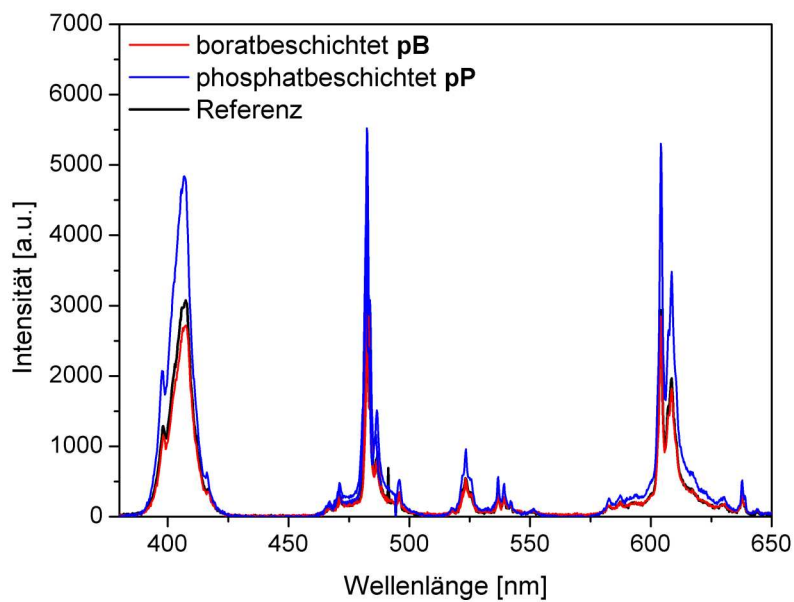


Abbildung 7.16: Emissionsspektren für beschichtetes  $\text{YF}_3:\text{Pr}$  bei  $\lambda_{exc} = 168 \text{ nm}$  (RT). Verweis von Kapitel 4.2.3.

Tabelle 7.4: Beschreibung der spektroskopisch untersuchten, beschichteten Proben von  $\text{YF}_3$  und  $\text{YF}_3\text{:Pr}$ . Für das  $\text{YF}_3$  wurden die Schichtdicken, berechnet unter Annahme des Partikelradius von  $1\text{ }\mu\text{m}$  (d.h.  $A = 0,75\text{ m}^2/\text{g}$ ), angegeben. Alle Proben wurden bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  getempert. Verweis von Kapitel 4.2.1 und 4.2.3.

Substrat	Probe	Beschichtungsverfahren	h [nm] $A=0,75\text{ m}^2/\text{g}$
$\text{YF}_3$	NB	nasschemisch Borat	2,93
	NP	nasschemisch Phosphat (aus $0,8\text{ M H}_3\text{PO}_4$ )	4,05
	AP	Sol-Gel Aluminiumphosphat	13,98
	AB	Sol-Gel Aluminiumborat	8,46
	PB	gemischt: nasschemisch Phosphat (aus $0,8\text{ M H}_3\text{PO}_4$ ) und Borat	3,13
	APAB	gemischt: Sol-Gel Aluminiumphosphat und Sol-Gel Aluminiumborat	31,37
	APB	gemischt: Sol-Gel Aluminiumphosphat und nasschemisch Borat	13,71
	PAB	gemischt: nasschemisch Phosphat (aus $0,8\text{ M H}_3\text{PO}_4$ ) und Sol-Gel Aluminiumborat	3,88
Substrat	Probe	Beschichtungsverfahren	h [nm] $A=0,15\text{ m}^2/\text{g}$
$\text{YF}_3\text{:Pr}$	pB	nasschemisch Borat	0,36
	pP	nasschemisch Phosphat (aus $0,8\text{ M H}_3\text{PO}_4$ )	0,27
	pAP	Sol-Gel Aluminiumphosphat	1,51
	pAB	Sol-Gel Aluminiumborat	0,01
	pPB	gemischt: nasschemisch Phosphat (aus $0,8\text{ M H}_3\text{PO}_4$ ) und Borat	0,31
	pAPAB	gemischt: Sol-Gel Aluminiumphosphat und Sol-Gel Aluminiumborat	0,81



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Izabela Magdalena Mróz  
Geburtstag: 14. November 1974  
Geburtsort: Nisko  
Familienstand: ledig

## Schul Ausbildung

1981–1989 Grundschole in Tarnobrzeg, Polen  
1989–1993 Mikołaj Kopernik Lyzeum in Tarnobrzeg, Polen  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## Hochschulausbildung

1993–1994 Studium Biologie an der Pädagogischen Akademie in Krakau, Polen  
1994–2000 Stanisław Staszic Berg- und Hüttenakademie in Krakau, Polen  
Studiengang: Werkstoffwissenschaften und Keramik  
Schwerpunkt: Keramik und Glas  
Abschluss: Magister–Ingenieurin  
1998–2001 Fachhochschule Münster, Abteilung Steinfurt  
Studiengang: Chemieingenieurwesen  
Schwerpunkt: Materialwissenschaft  
1998–1999 SOCRATES–ERASMUS–Stipendium  
Abschluss: Diplom–Ingenieurin  
2004 Anerkennung des polnischen Diploms

## Berufliche Tätigkeit

11/2001–1/2005 Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Labor für Physikalische Chemie an der Fachhochschule Münster, Abt. Steinfurt  
seit dem 1. Oktober 2006 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Professur für Glas und Glastechnologie